

Таким образом, проведенные исследования показывают, что диизопропиловый эфир ДОбДФК в концентрации 10^{-4} г/дм³ лучше всего стимулирует рост микроводоросли *Chlorella vulgaris* и способствует снижению остаточной концентрации ионов никеля в их присутствии.

Библиографический список

1. Воронов Ю. В. Водоотведение и очистка сточных вод / Ю. В. Воронов, С. В. Яковлева. – М.: Атомиздат, 2006. – 704 с.
2. Долина Л. Ф. Современная техника и технологии для очистки сточных вод от солей тяжелых металлов: Монография / Л. Ф. Долина. – Дн-вск.: Континент, 2008. – 254 с.
3. Cairns J., Comparison of methods and instrumentation of biological early warning systems / Cairns J., Cruber D.A. // Water res. Bull. – 1980. – V. 16, №2. – P. 261-266.
4. Капульцевич Ю. Г. Количественные закономерности лучевого поражения клеток / Ю. Г. Капульцевич. – М.: Атомиздат, 1978. – 230 с.
5. Музафаров А. М. Культивирование и применение микроводорослей / А. М. Музафаров, Т. Т. Таубаев. – Ташкент: Фан УзССР, 1984. – 136 с.
6. Bajguz A. Blockade of heavy metals accumulation in *Chlorella vulgaris* cells by 24-epibrassinolide / A. Bajguz // Plant Physiology and Biochemistry. – 2000. – V. 38. – № 10. – P. 797-801.
7. Фазулина А. А. Интенсификация удаления ионов железа в низких концентрациях из модельных растворов с использованием *Chlorella Vulgaris* и БАВ / А. А. Фазулина, Е. А. Чапгарова, С. В. Фридрих, И. Г. Шайхиев // Сборник докладов Международной научно-технической конференции «Инновационные подходы в решении современных проблем рационального использования природных ресурсов и охраны окружающей среды»: Алушта, Изд-во БГТУ, 2019. - Ч.1. – С. 336-340.

УДК 628.313

Шайхиев И.Г., д-р. техн. наук, доц.,
Дряхлов В.О., канд. техн. наук, доц.,
Алексеева М.Ю., инж.
(КНИТУ, г. Казань, Россия)

ОЧИСТКА ВОДЫ ОТ ЭМУЛЬГИРОВАННЫХ НЕФТЕПРОДУКТОВ КОРОНООБРАБОТАННЫМИ ПОЛИМЕРНЫМИ МЕМБРАНАМИ

Исследовано влияние плазмы коронного разряда на производительность и эффективность процесса разделения эмульсий на основе масла и нефти с предварительной стадией демульгирования. Показано, что коронная обработка способствует повышению эффективности мембранного разделения

Ключевые слова: эмульсия, обработка, разделение, демульгирование.

Искусственные мембраны из полимерных материалов представляют собой проницаемую перегородку для разделения под воздействием движущей силы, в качестве которой в большинстве случаев используется давление, смесей веществ различного качественного и количественного состава.

Достоинствами мембранных технологий являются возможность отделения частиц дисперсной фазы с размером от нескольких ангстрем (ионы) до нескольких микрон (взвеси) из различных жидких и газообразных дисперсионных сред, высокая эффективность и сравнительно небольшая площадь оборудования. Недостатками мембранных процессов является повышенная стоимость оборудования и загрязнение поверхности мембраны разделяемыми веществами, что резко снижает производительность установок и требует применения операций по регенерации мембран. Однако, наиболее простым в аппаратном оформлении, но эффективным способом модификации является обработка полимерных материалов, в том числе и мембран, в плазме коронного разряда.

Образующиеся при коронном разряде ионы, ускоренные электрическим полем, называются ионным ветром, достигая образца, изменяют его химическую структуру, что способствует изменению его поверхностных свойств, в случае мембран наиболее значимыми которые являются пористость и размер пор, смачиваемость, шероховатость, степень кристалличности и некоторые другие.

В процессе коронной обработки протекают конкурирующие процессы между эффектами травления и осаждения. На начальном этапе процесса протекает частичное травление, увеличение времени воздействия плазмы коронного разряда приводит к повторному осаждению напыленных фрагментов полимерных материалов после травления, способствуя уменьшению шероховатости поверхности мембраны.

На основании вышеизложенного, в рамках исследований очистки воды от масла и нефти модифицированными полимерными мембранами [1-7] проведены эксперименты по разделению 20 % водомасляной эмульсии (ВМЭ) нативными и коронообработанными полиэфирсульфоновыми (ПЭС) мембранами [8, 9] с массой отсекаемых частиц 10 кДа при температуре 20-25°C и давлении 2 бар. Обработка ПЭС мембран плазмой коронного разряда проводилась при напряжении $U = 5, 10$ или 15 кВ отрицательной полярности времени воздействия $\tau = 0,5; 1,0$ или $1,5$ минут. По результатам проведенных исследований выявлено, что с увеличением времени коронирования ПЭС мембран, их

производительность увеличивается, что связано с образованием новых пор. При напряжении $U = 5$ и 10 кВ, рассматриваемый параметр также повышается, однако, увеличение напряжения коронного разряда до $U = 15$ кВ, наоборот, приводит к уменьшению производительности мембран при разделении эмульсии, вероятно, вследствие образования нового слоя на поверхности мембраны газообразными продуктами деструкции полимера. Эффективность разделения оценивалась по параметру химического потребления кислорода (ХПК), характеризующего содержание органических компонентов масла эмульсии до и после мембранного разделения.

Анализ значений ХПК фильтратов, представленных в таблице 1, показывает увеличение рассматриваемого параметра и, как следствие, снижение эффективности процесса в результате применения обработанных в поле коронного разряда мембран по сравнению с исходной мембраной. Наименьшее значение ХПК фильтрата, равное 8487 мг O/dm^3 , наблюдается при разделении эмульсии ПЭС мембраной, обработанной коронным разрядом при $U = 10$ кВ и $\tau = 1$ мин, таким образом, эффективность процесса разделения составила $94,9\%$. Данное обстоятельство связано с обозначенным увеличением потока и является следствием деструкции селективного поверхностного слоя фильтро-элементов, а также увеличением размера и количества пор в результате проведенной коронообработки.

Таблица 1 – Значения ХПК фильтратов, полученных при разделении 20% ВМЭ коронообработанными ПЭС мембранами с массой отсекаемых частиц 10 кДа

U, кВ	Значения ХПК, мг O/dm^3		
	Время коронообработки, τ , мин		
	0,5	1,0	1,5
5	13202	11316	12731
10	10373	8487	11316
15	28290	18860	11788
Фильтрат после прохождения исходной мембраны	9902		
Исходная эмульсия	166550		

Аналогичные эксперименты по разделению 20% ВМЭ проводились с использованием полиакрилонитрильных (ПАН) мембран, подвергнутых воздействию плазмы коронного разряда в условиях, аналогичных при обработке ПЭС мембран [10, 11].

При разделении ВМЭ с использованием ПАН мембран с массой отсекаемых частиц 10 кДа, в большинстве случаев, наблюдается

снижение содержания органических веществ в фильтрах по показателю ХПК, полученных с применением модифицированных мембран. Кроме того, определено, что их эффективность разделения выше, чем в случае применения ПЭС мембран, что является следствием модификации поверхностного слоя, способствующей повышению его селективности. Минимальное значение показателя ХПК = 1190 мг О/дм³ отмечено в результате разделения модельной ВМЭ при ПАН мембраной, обработанной плазмой коронного разряда при U = 10 кВ и τ = 0,5 мин, в результате чего эффективность процесса разделения составила 99,3%. Таким образом, заданные параметры коронирования U= 5-15 кВ и τ = 0,5-1,5 для ПАН мембран являются достаточными для повышения её селективности относительно ВМЭ, а в случае ПЭС мембран приводят к их разрушению и снижению селективности.

Несмотря на многообразие материалов, обрабатываемых коронным разрядом, сведения относительно полисульфонамидных (ПСА) мембран в литературе отсутствовали. Проводилась обработка ПСА мембран с массой отсекаемых частиц 20 кДа плазмой униполярного (отрицательного) коронного разряда при следующих параметрах: напряжение, подаваемое на электрод (U) - 5, 15, 25 или 35 кВ и время обработки (τ) - 1, 3 или 5 мин. Последние использовались для разделения 3 % модельной ВМЭ [12].

Выявлено увеличение производительности мембран, подвергнутых воздействию коронного разряда. Максимальная производительность и минимальное значение ХПК фильтратов отмечено в случае использования ПСА мембраны, коронированной при U = 5 кВ и τ = 5 мин (таблица 2).

Таблица 2 – Значения ХПК фильтратов, полученных при разделении 3 % ВМЭ коронообработанными ПСА мембранами с массой отсекаемых частиц 20 кДа

U, кВ	Значения ХПК фильтратов, мгО/дм ³		
	Время коронообработки, τ, мин		
	1	3	5
5	6260	5220	1040
15	8860	5740	1740
25	2950	1910	2780
35	7470	2260	1560
Фильтрат после прохождения исходной мембраны	8860		
Исходная эмульсия	31360		

По данным таблицы 2 также показано большая эффективность коронообработанных ПСА мембран.

Если с эмульсиями нефтепродуктов, в частности, масла, эксперименты по мембранному разделению последних обуславливаются относительным постоянством состава и свойств разделяемой среды, то эмульсии исходных сырых нефтей, образующихся в нефтяном хозяйстве и, соответственно, представляющие опасность для окружающей природной среды значительно осложняют мембранное разделение вследствие многокомпонентности и непостоянства их состава и свойств. В этой связи, в дополнение проведено исследование разделение водонефтяных эмульсий (ВНЭ) наиболее эффективными коронообработанными ПСА мембранами.

На основании проведенных исследований установлено, что при разделении ВНЭ полисульфонамидными мембранами с массой отсекаемых частиц 100 кДа, обработанных коронным разрядом при напряжении $U = 5, 15, 25, 35$ кВ и времени $\tau = 1, 3, 5$ мин эффективность процесса выше по сравнению с использованием исходной необработанной мембраны, что обуславливается большим содержанием органических компонентов согласно показателю химического потребления кислорода (ХПК). Данное обстоятельство характеризует лучшее качество очистки воды и большее извлечение углеводов из водонефтяной эмульсии, однако производительность разделения при этом составляла $5,5 \text{ дм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$, что является низким значением, в связи с чем дальнейшим этапом проведено предварительное деэмульгирование реагентом марки «РЭНТ».

По результатам изысканий показано снижение значений ХПК пермеатов мембранного разделения водонефтяной эмульсии с предварительной стадией деэмульгирования. По всей видимости, в результате расслоения используемой коллоидной системы, способствует увеличению производительности до $35 \text{ дм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ и обуславливает меньшую загрязняемость фильтр-элементов и в целом подтверждает целесообразность предварительного деэмульгирования водонефтяных эмульсий перед их дальнейшим мембранным разделением.

Таким образом, на основании проведенного исследования показана возможность повышения эффективности очистки воды от масла и нефти применением коронообработанных мембран, способствующих меньшему поступлению углеводов в природные объекты, и, соответственно, снижению антропогенной нагрузки.

Библиографический список

1. Дряхлов В.О. Очистка водомасляных эмульсий комбинированным методом с использованием мембранных и сорбционных технологий / В.О. Дряхлов, И.Г. Шайхиев, И.Ш. Абдуллин, А.В. Федотова // Экспозиция Нефть Газ. – 2015. – № 2. – С. 62-65.
2. Федотова А.В. Очистка эмульсионных сточных вод полисульфонамидными мембранами, обработанными в потоке плазмы пониженного давления / А.В. Федотова, И.Г. Шайхиев, Дряхлов В.О., Абдуллин И.Ш. // Вестник Казанского технологического университета. – 2015. – Т. 18. – № 14. – С. 238-241.
3. Shaikhiev I.G. Enhanced purification of oil-in-water emulsions using polymer membranes treated in a dc corona-discharge field / I.G. Shaikhiev, M.F. Galikhanov, V. O. Dryakhlov, M.Yu. Alekseeva, T.I. Shaikhiev // Chemical and Petroleum Engineering. - 2016. - Vol. 52. - P. 352-356.
4. Шайхиев И.Г. Исследование разделения водомасляных эмульсий с помощью плазменно-модифицированных мембран / И.Г. Шайхиев, И.Ш.Абдуллин, В.О. Дряхлов и др. // Вестник Казанского технологического университета. – 2010. - № 11. – С. 43-48.
5. Шайхиев И.Г. Очистка отработанных СОЖ с использованием мембранных технологий на ОАО «КамАЗ» / И.Г. Шайхиев, Р.Т. Батыршин, П.О. Осипов // Вестник машиностроения. – 2011. - № 2. – С. 89-92.
6. Дряхлов В.О. Исследование разделения водомасляных эмульсий, стабилизированных ПАВ марки «Неонол», с помощью плазменно-модифицированных мембран / В.О. Дряхлов, Н.Н. Капралова, И.Г. Шайхиев и др. // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. - № 6. – С. 31-35.
7. Шайхиев И.Г. Исследование разделения эмульсий с помощью мембран / И.Г. Шайхиев, В.О. Дряхлов, Р.Т. Батыршин // Материалы Международной конференции «Экологические проблемы горнопромышленных регионов», Казань. – 2012. – С. 58-61.
8. Дряхлов В.О. Интенсификация разделения водомасляных эмульсий полиэфирсульфоновыми мембранами, обработанными коронным разрядом / В.О. Дряхлов, М.Ю. Никитина, И.Г. Шайхиев, М.Ф. Галиханов, Т.И. Шайхиев // Вода: Химия и экология. – 2014. – № 11. – С. 98-102.
9. Дряхлов В.О. Влияние параметров коронного разряда на эффективность разделения водомасляных эмульсий полиэфирсульфоновыми мембранами / В.О. Дряхлов, М.Ю. Никитина, Т.И. Шайхиев и др. // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – т. 17. – № 14. – С. 103–105.
10. Сафина Г.Ш. Разделение отработанных эмульсий, содержащих нефтепродукты, с использованием коронообработанных мембран / Г.Ш. Сафина, В.О. Дряхлов, Т.И. Шайхиев и др. // Вестник Казанского технологического университета. – 2015. – т. 18. – № 14. – С. 229–231.
11. Dryakhlov V.O. Effect of parameters of the corona discharge treatment of the surface of polyacrylonitrile membranes on the separation efficiency of oil_in_water emulsions / V.O. Dryakhlov, M.Yu. Nikitina, I.G. Shaikhiev, M.F.

Galikhanov, T.I. Shaikhiev, B.S. Bonev // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. – 2015. – vol. 51. – № 4. – p. 406–411.

12. Alekseeva M. Yu. Enhancement of separation of water–oil emulsion using unipolar corona-treated polysulfonamide membranes / M.Yu. Alekseeva, V.O. Dryakhlov, I.G. Shaikhiev and ets. // Petroleum Chemistry. – 2018. - Vol. 58. - No. 2. - pp. 152–156.

УДК 628.543

Шакирова И.З., бак.,
Дряхлов В.О., канд. тех. наук, доц.,
Шайхиев И.Г., д-р тех. наук, доц.
(КНИТУ, г. Казань, Россия)
Свергузова С.В., д-р. техн. наук, проф.
(БГТУ им. В.Г. Шухова, г. Белгород, Россия)

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ БИОМАССЫ ВЕТОК ГРЕБЕНЩИКА ИЗЯЩНОГО (*TAMARIX GRACILIS* WILLD) В КАЧЕСТВЕ НЕФТЕСОРБЕНТА

*Исследована возможность использования измельченной биомассы гребенщика изящного (*Tamarix gracilis Willd*) в качестве сорбционного материала нефтепродуктов, в качестве которых использовались нефти девонского и карбонового отложений, а также масла марок И-20А и 5W-40. Определены значения максимальной нефте- и маслосорбции, а также водопоглощения.*

Ключевые слова: ветки гребенщика изящного, нефте- и маслосорбция.

Нефть и нефтепродукты (НП) являются одними из наиболее распространенных антропогенных загрязнителей поверхностных водоемов и водотоков, а в некоторых регионах - и подземных источников питьевого водоснабжения. НП попадают в окружающую природную среду (ОПС) в результате техногенных аварий, сброса неочищенных и недостаточно очищенных нефтесодержащих сточных вод (СВ), и в значительном количестве вследствие неорганизованного отвода ливневого и талого стоков с территорий, загрязненных различными НП и маслами.

При попадании в водные объекты, нефть и НП быстро распространятся по водной поверхности, загрязняя значительные ее поверхности. Так, выявлено, что 1 тонна сырой нефти загрязняет 12 км² водной поверхности [1]. Для снижения антропогенного воздействия нефти и НП на водные объекты, необходимо срочно локализовать их. Однако, не всегда удастся оперативно локализовать и изолировать разлив нефти ввиду отсутствия бонов и сорбентов.

Выходом из создавшегося положения может служить использование