

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«ИВАНОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ»



**На правах рукописи**

**МАРКЕЛОВ АЛЕКСАНДР ВЛАДИМИРОВИЧ**

**НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ РАЗРАБОТКИ БАРОМЕМБРАННЫХ ПРОЦЕССОВ  
РЕГЕНЕРАЦИИ ВОДОМАСЛЯНЫХ СИСТЕМ АГРЕГАТОВ И МАШИН  
СТРОИТЕЛЬНЫХ ПРОИЗВОДСТВ**

05.02.13 – Машины, агрегаты и процессы (строительство)

Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук

Научный консультант:  
академик РААСН, д.т.н., профессор Федосов С.В.



Иваново, 2022

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	7
<b>Часть I – Теоретическое и экспериментальное исследование процессов ультрафильтрации водомасляных систем</b>	<b>22</b>
Глава 1. Анализ современного состояния и проблем развития ультрафильтрации жидких промышленных отходов, содержащих водомасляные системы .....	22
1.1 Виды жидких промышленных отходов, содержащих водомасляные системы.....	22
1.1.1 Отработанные моторные масла.....	22
1.1.2 Источники образования и классификация нефтесодержащих сточных вод.....	31
1.2 Использование процессов ультрафильтрации жидких сред в современном промышленном производстве.....	34
1.2.1 Анализ аппаратов для ультрафильтрации.....	34
1.2.2 Технологические процессы разделения жидкостей ультрафильтрацией.....	45
1.3 Основные положения теории массопереноса через мембрану.....	56
1.3.1 Проницание и диффузия.....	56
1.3.2 Концентрационная поляризация и загрязнение мембраны....	65
1.3.3 Влияние давления на процесс ультрафильтрации.....	81
1.4 Выводы, постановка цели и задач исследования.....	86
Глава 2. Математическое моделирование гидродинамики и массообмена в круглых каналах с полупроницаемыми стенками.....	90
2.1 Разработка общего методологического подхода к исследованию закономерностей ультрафильтрации водомасляных систем на базе существующих теоретических представлений о процессах массопереноса.....	90
2.2 Математическая модель нелинейности падения давления и проницаемости в круглых каналах с отбором массы.....	102
2.2.1 Постановка задачи.....	102
2.2.2 Аналитическое решение уравнений материального баланса на основе интегрального преобразования Лапласа.....	105
2.3 Математическая модель физической кинетики в пограничном слое баромембранного процесса.....	114
2.3.1 Постановка задачи.....	114
2.3.2 Математическое моделирование процесса ультрафильтрации	116
2.4 Влияние турбулентной диффузии частиц на образование осадка на полупроницаемых поверхностях.....	121
2.4.1 Постановка задачи.....	121

2.4.2 Моделирование интенсивности осаждения частиц из турбулентного потока.....	131
2.4.3 Оценка интенсивности осаждение частиц в трубчатых мембранах.....	136
2.5 Выводы по второй главе .....	138
Глава 3. Экспериментальная часть.....	140
3.1 Цель проведения экспериментальных исследований.....	140
3.2. Объекты исследования.....	141
3.3 Методология и методики проведения экспериментальных исследований.....	143
3.3.1 Определение концентрации примесей методом турбидиметрии.....	143
3.3.2 Определение размеров частиц загрязнений.....	148
3.3.3 Методики анализа физико-химических свойств водомасляных систем.....	152
3.3.4 Методика проведения экспериментальных исследований ультрафильтрационного разделения водомасляных систем.....	155
3.3.4.1 Описание экспериментальных установок.....	155
3.3.4.2 Методика определения влияния осадкообразования на проницаемость и селективность мембран .....	157
3.3.4.3 Методика исследования концентрационной поляризации косвенным методом.....	160
3.4 Результаты экспериментов и их оформление.....	162
3.4.1 Экспериментальные исследования разделения отработанных масел.....	162
3.4.1.1 Исследование проницаемости мембран от времени ведения процесса.....	162
3.4.1.2 Исследование влияния температуры и гидродинамических режимов на эффективность процесса.....	164
3.4.2 Экспериментальные исследования разделения водомасляных эмульсий.....	171
3.4.2.1 Результаты физико-химического анализа отработанных водомасляных эмульсий.....	171
3.4.2.2 Определение размеров частиц дисперсной фазы водомасляных эмульсий.....	173
3.4.2.3 Исследование удельной производительности и коэффициента задержания мембран от времени ведения процесса разделения.....	174
3.4.2.4 Исследование концентрации нефтепродуктов на удельную производительность процесса.....	176
3.4.2.5 Исследование влияния температуры на процесс разделения.....	177
3.4.2.6 Исследование влияния давления и скорости потока на процесс разделения.....	179

3.5 Выводы по главе 3	183
<b>Часть II Расчетно-экспериментальное исследование и промышленное освоение процессов ультрафильтрации водомасляных систем</b> .....	184
Глава 4. Экспериментальное подтверждение основных закономерностей модельных представлений.....	184
4.1 Адекватность математической модели нелинейности падения давления и проницаемости в круглых каналах с отбором массы.....	184
4.2 Адекватность модели процесса ультрафильтрации, учитывающая физическую кинетику в пограничном слое.....	188
4.2.1 Методика проведения эксперимента.....	188
4.2.2 Результаты исследования и обсуждение.....	192
4.3 Адекватность модели образования осадка на поверхности разделения за счет турбулентной диффузии частиц из ядра потока.....	196
4.3.1 Методика экспериментальных исследований.....	196
4.3.2. Обсуждение экспериментальных исследований.....	198
4.4 Выводы по главе 4.....	205
 Глава 5. Разработка инженерной методики расчёта технологических процессов разделения отработанных водомасляных систем.....	207
5.1 Описание технологического процесса и аппаратуры для разделения отработанных водомасляных систем .....	207
5.2 Методика инженерного расчета ультрафильтрационного аппарата для разделения водомасляных систем.....	212
5.2.1 Выбор мембран.....	212
5.2.2 Определение проницаемости мембраны.....	213
5.2.3 Приближенный расчет площади поверхности разделения.....	217
5.2.4 Конструирование ультрафильтрационного аппарата.....	217
5.2.5 Расчет наблюдаемой селективности.....	223
5.2.6 Уточненный расчет поверхности разделения.....	226
5.2.7 Расчет гидравлического сопротивления.....	226
5.3 Методика инженерного расчета технологических процессов подготовки растворов к ультрафильтрации.....	232
5.3.1 Методика расчета кинетики нейтрализации органических кислот.....	232
5.3.2 Влияние температуры на скорость реакции.....	234
5.3.3 Методика расчета осаждения взвешенных частиц в поле центробежных сил.....	235
5.3.3.1 Кинетика осаждения взвешенных частиц в поле центробежных сил.....	235
5.3.3.2 Определение конструктивных параметров центробежных сепараторов.....	238
5.3.4 Методика расчета электронагревателя для резервуара с исходной жидкостью.....	240

5.4 Выводы по главе 5	244
Глава 6. Повышение эффективности баромембранных процессов разделения промышленных растворов.....	245
6.1 Особенности процесса очистки отработанных масел от продуктов старения.....	245
6.2 Коагуляция продуктов старения отработанного моторного масла дорожных и строительных машин.....	247
6.3 Сепарация взвешенных частиц в поле центробежных сил.....	254
6.4 Обоснование выбора материала мембран на основе определения механизма загрязнения пор.....	257
6.5 Интенсификация процесса очистки водомасляных эмульсий....	266
6.6 Разработка методики регенерации ультрафильтрационных мембран в процессе разделения водомасляных систем.....	274
Глава 7. Практическое применение результатов исследования.....	282
7.1 Проектирование узла ультрафильтрационной очистки отработанных моторных масел.....	282
7.1.1 Обобщение результатов опытных исследований при проектировании узла ультрафильтрационной очистки.....	282
7.1.2 Расчет и конструирование опытно-промышленной одноступенчатой ультрафильтрационной установки.....	287
7.1.2.1 Исходные данные .....	287
7.1.2.2 Выбор мембран.....	289
7.1.2.3 Определение проницаемости мембраны .....	291
7.1.2.4 Приближенный расчет площади поверхности разделения	291
7.1.2.5 Конструирование ультрафильтрационного модуля.....	292
7.1.2.6 Секционирование аппарата.....	296
7.1.2.7 Расчет наблюдаемой селективности.....	298
7.1.2.8 Расчет гидравлический.....	300
7.1.2.9 Определение мощности привода насоса.....	304
7.1.2.10 Разработка конструкции опытно-промышленной ультрафильтрационной установки.....	305
7.1.3 Испытание опытной установки и отладка технологических режимов.....	306
7.1.4 Разработка рекомендаций по эксплуатации и периодичности технического обслуживания установки.....	307
7.1.4.1 Порядок работы.....	307
7.1.4.2 Техническое обслуживание.....	308
7.1.4.3 Периодическая промывка мембранных фильтрующих элементов.....	309
7.2 Расчет экономической эффективности ультрафильтрационной очистки отработанных масел.....	310
7.2.1 Расчет стоимости основных фондов и капитальных затрат по переработке отработанных масел.....	310
7.2.2 Экономический эффект от внедрения проекта.....	320

7.3 Практическое использование продуктов разделения отработанных масел.....	324
7.3.1 Практическое применение очищенных масел.....	324
7.3.1.1 Патентный обзор.....	324
7.3.1.2 Разработка технологии изготовления пластинчатых смазочных материалов.....	326
7.3.2 Утилизация отходов переработки отработанных масел.....	328
7.4 Выводы по главе 7.....	337
Заключение	339
Список сокращений и условных обозначений	344
Список литературы	349
Приложение	381

## Введение

**Актуальность проблемы.** Предприятия строительной, автотранспортной, химической, текстильной, машиностроительной и других отраслей промышленности являются источниками загрязнения водоемов и почв трудноокисляемыми органическими веществами.

Технологические процессы на промышленных предприятиях весьма разнообразны, в связи, с чем концентрации примесей, содержащиеся в отработанных технологических жидкостях, и их качественный состав могут варьироваться в широких пределах. Например, в строительной промышленности сточные воды образуются при изготовлении строительных материалов (силикатного и керамического кирпича, железобетонных конструкций и др.) и они содержат песок, частицы силикатной массы, гипса, соли металлов и смазочные масла [1]. Эксплуатация строительной-дорожной техники, автомобилей и оборудования приводят к образованию большого количества отработанных моторных, трансмиссионных, промышленных и гидравлических масел [2, 3].

Одними из наиболее массовых и токсичных отходов являются отработанные моторные масла. В настоящее время производство моторного масла в мире оценивается в 15 млн. тонн в год [2, 3, 11]. Потребление моторных масел имеет тенденцию к увеличению в связи с ростом автомобильного парка, который является основным поставщиком данного вида отходов, поэтому в развитых странах Европы и Северной Америки разработан ряд ресурсосберегающих и организационно-экономических мероприятий, направленных на снижение прироста его потребления. Содержание до 90% масляной основы в отработанных моторных маслах по сравнению с 10-20% в сырой нефти, приводит к более низкой себестоимости регенерированного масла по сравнению с производством свежего. По этой причине отработанные моторные масла в развитых странах рассматривают в качестве сырьевой базы для производства нефтепродуктов [2, 3, 11].

Российский рынок отработанных смазочных масел – самый крупный в Европе, минимальное расчетное количество отработанных масел составляет 500 – 800 тыс. тонн ежегодно [2, 3].

Отработанные моторные масла относятся к III классу опасных веществ в соответствии с Приказом МПР РФ от 30.07.2003 N 663. Вещества с данным классом опасности приводят к нарушению экологической системы, для восстановления которой требуется около 10 лет, и обязательно подлежат утилизации [2, 3, 4].

Одной из важнейших задач обеспечения экологической безопасности населения многих промышленно развитых регионов РФ, является решение проблемы обращения с отходами производства, в частности переработка и утилизация отработанных моторных масел и сточных вод, содержащих нефтепродукты (ОММ) [2, 3-6, 26].

Необходимость утилизации ОММ в настоящее время ни у кого не вызывает сомнений, поскольку их захоронение и уничтожение (в основном — путем сжигания) порождают подчас еще большие экологические проблемы, чем сами ОММ, и при значительных затратах не позволяют повторно использовать ценное вторичное сырье, что невыгодно уже с экономической точки зрения. При этом весьма важно, чтобы процессы утилизации сами по себе не представляли существенной угрозы биосфере [2, 3 - 6].

Решение указанной проблемы отвечает:

- приоритетному направлению развития науки, техники и технологии РФ, утвержденным Указом Президента Российской Федерации от 7.07.2011 г. № 899 (в редакции от 16.12.2015 № 623) пункт 2 «индустрия наносистем», пункт 4 «науки о жизни», пункт 6 «рациональное природопользование», пункт 8 «энергоэффективность и энергосбережение»[5];

- критическим технологиям пункт 19 «технологии мониторинга и прогнозирование состояния окружающей среды, предотвращения и ликвидации ее загрязнения» [5];

- приоритетному направлению Стратегии НТР РФ, утвержденных указом Президента РФ от 01.12.2016г. № 642 пункт 20д «противодействие техногенным,



биогенным, социокультурным угрозам, терроризму и идеологическому экстремизму, а также киберугрозам и иным источникам опасности для общества, экономики и государства» [6].

Существует большое разнообразие физических, химических, физико-химических, биологических процессов по очистке отработанных масел и сточных вод [26, 30].

В таблице приведены энергетические затраты на различные виды процессов удаления влаги [8].

Таблица - Энергозатраты в различных процессах удаления влаги

Тип разделения и концентрирования (удаления влаги)	Энергозатраты, МДж/м <sup>3</sup>
Мембранные процессы:	
- теоретическое значение при давлении 5 МПа при однонаправленном потоке в тупик (dead-end flow)	4,9
- достигаемые на современных рулонных ОО- и НФ установках в проточном режиме (cross flow)	15-25
- характерные для современных УФ-, НФ- и МФ установок в режиме cross flow с высокой тангенциальной скоростью в межмембранных каналах	100-150
Вакуум-выпаривание в 4-х корпусной установке	566
Сушка	2270
Вымораживание	336
Центрифугирование. Флотация	13
Фильтрация на вакуумных фильтрах	13-45

Самые низкие по энергетическим затратам процессы — центрифугирование, фильтрация и флотация. Однако их существенный недостаток: они не позволяют выделять и концентрировать растворенные ценные компоненты, содержащиеся в сточных водах. Кроме того, они часто требуют использования коагулянтов, флокулянтов, а также вспомогательных фильтрующих материалов и сорбентов [26, 30].

БМП дают возможность углублять переработку; исправлять некачественное, а также вовлекать в производство вторичное, обедненное и нетрадиционное сырье.

В последнее время во всем мире БМП применяют для обессоливания морской воды до питьевой, очистки сточных вод с целью выделения ценных компонентов, для концентрирования, очистки и разделения растворов высокомолекулярных соединений в различных отраслях промышленности [7, 36].

Важнейшее условие организации малоотходного производства — наличие системы обезвреживания неиспользуемых отходов, в первую очередь токсичных неразрывно связано с процессами баромембранного разделения, таких как микрофильтрация (МФ), ультрафильтрация (УФ), которые эффективнее и экономичнее обычных методов разделения.

Однако, существует необходимость создания концептуального подхода для изучения химических, структурных и кинетических характеристик при использовании БМП для водомасляные. Одним из важных этапов решения данной проблемы является проведения большого объема экспериментальных исследований и разработка адекватных математических моделей, позволяющих наиболее эффективно использовать высокоэффективные современные технологии по очистке водомасляные.

Таким образом, выбор технологических параметров и моделирование процессов разделения отработанных водомасляные, которые представляют собой коллоидные растворы, и методики инженерного расчета аппаратов БМП для создания малоотходных технологий, является актуальным.

### **Степень разработанности темы исследования.**

Настоящее исследование является частью программ государственного задания и тематических планов ФГБОУ ВО «ИВГПУ», включает разработку баромембранных процессов и аппаратов разделения жидких коллоидных растворов, содержащие высокомолекулярные соединения, а также совершенствование способов и устройств для возврата ценных компонентов в производственный цикл, что позволяет при их применении повысить производительность, экономическую эффективность и ресурс оборудования, уровень промышленной и экологической безопасности.

Значительное внимание теоретико-методологической основе исследований БМП разделения, выбору и проектированию мембранных аппаратов и систем для решения конкретных технологических задач представлено в работах Р. Берда, С-Т Хванга, К. Каммермейера, Н.А. Плате, Ю.И. Дытнерского, С.В. Федосова, Р.Г. Кочарова, Г.Г. Каграманова, Н.В. Чураева, Б.В. Дерягина, С.Ф. Тимашева, В.Н. Блиничева, Н.И. Николаева, Ю.Т. Панова, Л.А. Перепечкина, В.П. Дубяги, Е.Е. Каталевского, Г.Н. Флерова, С.Л. Захарова, А.А. Свитцова, Ф.Н. Карелина, С.С. Шапошникова, Л.А.Кульского, О.И. Начинкина, С.С. Духина, С.И. Лазарева, М.Т. Брык, Е.А. Цапюк, А.Г. Первова, А.А. Поворова, А.В. Бильдюкевича, С.П. Агашичева, Ю.П. Осадчего, Воротынцева И.В. и др.

Очень хорошо рассмотрены и изучены процессы обессоливания воды обратным осмосом, подготовка и очистка воды для промышленных и бытовых нужд микрофильтрацией и ультрафильтрацией.

Остаются малоизученными вопросы, связанные с теоретическим и экспериментальным исследованием процессов разделения масляных и водомасляных систем в зависимости от параметров обрабатываемых сред, технологических режимов, масштабов процесса и требований к конечному продукту.

**Цели и проблемы исследования.** Цель работы - разработка общего методологического подхода к исследованию, созданию и применению в строительной отрасли установок и баромембранных процессов (БМП) регенерации отработанных водомасляных систем с использованием трубчатых ультрафильтрационных мембран.

Для достижения поставленной цели в рамках создания и модернизации указанного научно-методологического подхода необходимо уделить особое внимание на решение следующих задач:

- определение и обоснование общей методологии к разработке теоретических моделей и исследованию закономерностей баромембранного разделения

отработанных водомасляных систем на базе существующих теоретических представлений о процессах массопереноса в порах ультрафильтрационных мембран;

- моделирование нестационарных процессов ультрафильтрации ВМС на основе фенологических уравнений, учитывающих физические свойства жидкой среды и коэффициент удельной проницаемости мембранного элемента, внутреннюю диффузию и внешнюю массоотдачу через полупроницаемую перегородку;

- развитие и дополнение теоретических представлений о влиянии пограничного слоя на поверхности мембраны на процесс баромембранного разделения водомасляных систем;

- проведение верификации разработанной математической модели на основе экспериментальных данных для процессов разделения отработанных технических жидкостей ультрафильтрацией для получения эффективных значений проницаемости и селективности полимерных мембран;

- разработка методики по выбору и исследованию технических параметров полимерных и керамических мембран для разделения водомасляных систем в зависимости от механизма загрязнения пор;

- проведение экспериментальных и промышленных исследований влияния определяющих факторов на долговечность мембран и основные характеристики баромембранного разделения, концентрирования и очистки ВМС;

- исследование практической, экологической и экономической целесообразности использования БМП разделения при переработке водомасляных систем;

- определение эффективных параметров БМП разделения, разработка технологических схем регенерации отработанных водомасляных систем, содержащих высокомолекулярные соединения для получения и возврата пермеата и концентрата в производственный цикл.

**Общая характеристика объектов и методов исследования.** Объектами исследования является процесс массопереноса водомасляных систем через полупроницаемую перегородку. Предметами исследования - полупроницаемые полимерные ультрафильтрационные мембраны трубчатого типа фирмы НПО «Владипор» из фторопласта (Ф), полисульфона (ПС), полиэфирсульфона (ПЭС), полисульфоамида (ПСА), поливинилхлорида (ПВХ), модифицированного поливинилхлорида (МПВХ), изготовленных согласно ТУ 6559-88, 605 – 221-734-83, 655-4-88, керамические одноканальные мембраны производства ООО «Керамик Фильтр» г. Москва и отработанные моторные масла, водомасляные эмульсии и сточные промышленные воды, содержащие песок, частицы силикатной массы, гипса, соли металлов и смазочные масла, традиционно применяемые при эксплуатации строительной-дорожной технике и производстве строительных материалов.

При выполнении работы применяли следующие физические и физико-химические методы исследования: гранулометрический анализ, потенциометрическое титрование, колориметрия, спектральный анализ и микроскопия. Физико-механические характеристики исходных, загрязненных и очищенных жидких сред определяли в соответствии со стандартными методиками и действующими ГОСТ. В работе применялись стандартные и специально сконструированные установки. Обработку результатов измерений проводили методами математической статистики.

Создание и модернизация научно-методологических основ единого подхода БМП разделения жидкостей, содержащих высокомолекулярные композиции, осуществлялась на базе феноменологических дифференциальных уравнений математической физики, учитывающих изменения проницаемости и селективности полимерных мембран на динамику и кинетику совмещенных процессов, с целью получения пермеата и концентрата с требуемыми показателями.

**Соответствие паспорту специальности.** Работа соответствует паспорту специальности в части формулы специальности и – «разработка научных и

методологических основ конструирования, производства, ремонта и эксплуатации машин, агрегатов и процессов»; «теоретические и экспериментальные исследования»; «технико-экономическое обоснование применения отдельных типов и типоразмеров машин, высокопроизводительных комплектов машин и механизмов, механизированного инструмента на всех стадиях жизненного цикла (расчет, проектирование, монтаж/демонтаж, наладка, эксплуатация, ремонт и испытания)»;

в части области исследования специальности следующим пунктам:

1- разработка научных и методологических основ проектирования и создания новых машин, агрегатов и процессов; механизации производства в соответствии с современными требованиями внутреннего и внешнего рынка, технологии, качества, надежности, долговечности, промышленной и экологической безопасности;

2 - разработка параметрических рядов машин на основе унификации и оптимизации отдельных узлов и агрегатов и оптимизационного синтеза производственных систем из них;

3 - теоретические и экспериментальные исследования параметров машин и агрегатов и их взаимосвязей при комплексной механизации основных и вспомогательных процессов и операций;

5 - разработка научных и методологических основ повышения производительности машин, агрегатов и процессов, и оценки их экономической эффективности и ресурса.

### **Научная новизна работы.**

1. На основе анализа отечественного и зарубежного опыта, а также собственных теоретических исследований автором научно обоснована общность методологического подхода к математическому моделированию массопереноса в процессе ультрафильтрации водомасляных систем;

2. Исследованы основные физико-химические процессы в пограничном слое «жидкость - твердое тело» дающие возможность прогнозировать

осадкообразование по длине трубчатого мембранного модуля при ультрафильтрации водомасляных систем;

3. Разработана математическая модель массопереноса в процессах ультрафильтрации водомасляных систем на уровне феноменологических уравнений, базирующаяся на записи краевой задачи нестационарности перепада давления, величина которого распределена по координате по произвольному закону, учитывающая физические свойства жидкой среды и коэффициент удельной проницаемости мембранного элемента;

4. Разработана математическая модель массопереноса в процессах ультрафильтрации водомасляных систем на уровне феноменологических уравнений, базирующаяся на записи краевой задачи нестационарной массопередачи, учитывающая внутреннюю диффузию и внешнюю массотдачу через полупроницаемую перегородку;

5. Получены аналитические решения задач массопереноса в процессах ультрафильтрации для системы «жидкость - твердая фаза», позволяющие рассчитывать концентрации примесей в концентрате и пермеате, и продолжительность баромембранного процесса регенерации водомасляных систем;

6. Определены значения коэффициентов массопередачи растворителя и массоотдачи растворенного вещества от ядра потока к поверхности мембраны при турбулентном режиме течения потока в широком диапазоне числа Шмидта для рассматриваемых систем;

7. Разработаны методика и экспериментальная установка для исследования процессов ультрафильтрации отработанных технических масел, защищенная патентом на полезную модель № 191308 РФ от 01.08.2019, позволяющая изучать кинетику и динамику массопереноса при ультрафильтрации жидких нефтесодержащих сред;

8. Теоретически и экспериментально показана адекватность разработанных математических моделей реальному физическому процессу, что дает возможность

использовать полученные модели для модернизации инженерной методики расчета баромембранных аппаратов для процессов ультрафильтрации отработанных моторных масел отечественными ультрафильтрационными мембранами с целью его повторного использования.

**Теоретическая значимость работы.** Теоретическая значимость работы состоит в разработке научных основ моделирования и расчета совмещенных процессов разделения, адекватно описывающих изменение селективности и проницаемости полимерных мембран с учетом влияния изменения перепада давления по длине канала, профилей скоростей, концентрации раствора и образования осадка от гидродинамического режима, что позволяет ставить и решать новые задачи по повышению эффективности, проектированию и модернизации химико-технологического оборудования. Для данных БМ процессов и аппаратов разработан ряд алгоритмических и программных средств реализации нового подхода в практике моделирования и расчета.

**Практическая значимость работы.** Принцип, положенный в основу предложенной системы усовершенствованных моделей, позволяет осуществлять синтез алгоритма, соответствующего физической сущности моделируемого объекта. Разработанная система позволяет минимизировать объем базового эксперимента и сокращать сроки проектирования.

Представленный в работе подход применен при моделировании процессов со смешанным механизмом разделения, случаев при которых явления гелевой поляризации и концентрационной поляризации контролируются различными компонентами и определяются разными транспортными механизмами случаев, описание которых представляется затруднительным на основании эмпирического подхода.

Представленный в работе подход применен для разработки метода расчета нестационарного процесса проточной ультрафильтрации масляных и водомасляных систем в модуле на основе трубчатых фильтрующих элементов.



Метод позволяет рассчитать изменение параметров состояния и характеристик системы.

Получены, также, численные решения для ряда практических объектов:

1. Методика инженерного расчета баромембранного аппарата по очистке смеси отработанных моторных масел;
2. Решение, позволяющее определить потери напора в трубчатом мембранном элементе, что позволяет осуществить обоснованный выбор насоса баромембранного аппарата;
3. Решение, описывающее увеличения срока службы мембранных элементов безреагентным способом с применением пульсирующего внешнего избыточного давления;
4. Решение описывающее производство из очищенного продукта пластичной смазки на кальциевой основе;
5. Решение описывающее производство из очищенного продукта эмульсола для смазки металлических форм при изготовлении железобетонных конструкций.

На основании теоретических и экспериментальных исследований предложены новые способы регенерации отработанных моторных масел и конструкции аппаратов для их осуществления, защищенные патентами на изобретение (№ 2613558, № РФ [12, 13]) и полезные модели РФ (№126959, №129926, №161201 РФ [9, 10, 11]).

Разработаны способы разделения отработанных моторных масел при конструктивной простоте и малых энергетических затратах, которые позволяют достичь высокой степени очистки, сопоставимой с качеством масел, прошедших глубокую многостадийную очистку, которая включает в себя атмосферную перегонку, экстракцию пропаном, вакуумную перегонку, а также ступень гидроочистки.

Практические аспекты работы в частности, разработанные методики расчета, результаты пилотных испытаний и т.д., подтверждены актами.

На основе разработанного метода инженерного расчета спроектирована и изготовлена промышленная установка на производственной базе ООО «Строй Ком» г. Тверь, ООО «УЛЬТРАПОР» г. Иваново передача технической документации подтверждена актами.

Оценка экономической эффективности от повторного использования пермеата и концентрата показывает целесообразность внедрения данных технологий, что подтверждается Грантом, выданным Фондом содействия развития малых форм предприятий в научно-технической сфере по договору 3642ГС1/60673 от 06.08.2020.

**Достоверность и обоснованность полученных результатов** подтверждается использованием апробированных методов математического моделирования; совпадением результатов аналитического расчета показателей и экспериментальных данных; сопоставлением полученных результатов с опубликованными результатами исследований других авторов; проведением экспериментальных исследований с использованием стандартных методов и средств измерения параметров.

**Методология и методы исследования.** Методология исследования диссертационной работы включает системный подход с учетом основной цели и всех аспектов поставленных проблем исследований при разделении водомасляных систем строительной отрасли на основе созданных лабораторных и опытных установок с использованием полимерных анизотропных ультрафильтрационных мембран.

Методологической основой диссертационных исследований служат научные разработки отечественные и зарубежных ученых в области баромембранного разделения водных растворов, концентрации ценных компонентов и увеличения

срока службы полимерных мембран, обобщенные методы, базирующиеся на обобщении, эксперименте, сравнении и анализе полученных данных.

При проведении исследований использовались стандартные средства и методы исследований: физико-химический анализ, физико-механические и математические методы.

---

### **Положения, выносимые на защиту.**

- обобщенная методологический подход к математическому моделированию массопереноса в пограничном слое «жидкость – твердое тело» при ультрафильтрации водомасляных систем;

- математические модели массопереноса в процессах ультрафильтрации водомасляных систем на уровне феноменологических уравнений;

- закономерности влияния исходной высокомолекулярной композиции вязких жидких сред на процесс баромембранного разделения, концентрирования и очистки различными типами полимерных и керамических отечественных мембран;

- аналитические решения задач массопереноса в процессах ультрафильтрации в пограничном слое «жидкость - твердая фаза»;

- значения коэффициентов массопередачи растворителя и массоотдачи растворенного вещества от ядра потока к поверхности мембраны при турбулентном режиме течения потока в широком диапазоне числа Шмидта.

- методика проведения исследований и экспериментальная установка для изучения процессов баромембранной регенерации водомасляных систем;

- результаты экспериментальных исследований кинетических характеристик, определяющие основные параметры конвективно-диффузионного механизма в процессе баромембранного разделения водомасляных систем;

- разработанные и запатентованные конструкции баромембранных аппаратов трубчатого типа и технологические схемы разделения отработанных водомасляных систем строительной отрасли.

**Личное участие автора.** Усовершенствованы научные основы моделирования процессов УФ на основе уравнений Дарси, Пуазейля, неразрывности потока с учетом влияния гелеобразования, диффузии и гидродинамики ведения процесса.

Разработаны новые методы определения концентрации продуктов старения в отработанных маслах, изучены и предложены эффективные коагулянты для предварительной обработки исходных растворов и жидкостей для финишного разделения баромембранным методом.

Спроектирована конструкторская документация мембранной установки, настроены технологические режимы регенерации отработанных моторных масел на промышленной установке в ООО «Строй Ком» г. Тверь и опытной установки для ООО «УЛЬТРАПОР» г. Иваново.

Личный вклад соискателя состоит в выборе направления исследования, постановке конкретных задач, разработке методик экспериментов и их реализации, научном анализе и интерпретации полученных результатов. Изложенные в диссертации результаты отражают самостоятельные исследования автора и его работы, выполненные в соавторстве. Достоверность полученных результатов подтверждена взаимной согласованностью данных, полученных при использовании комплекса физико-химических методов исследования. Диссертант непосредственно принимал участие при конструировании баромембранной установки, разработке технологических режимов эксплуатации, опытно-промышленной проверке и внедрении их в промышленном масштабе.

**Апробация работы.** Основные положения диссертации докладывались, обсуждались и получили положительную оценку на Российских и международных научно-практических конференциях:

«Информационная среда вуза» (Иваново, 2015, 2016); «Ауезовские чтения – 10: «20-летний рубеж: инновационные направления развития науки, образования и культуры» (Шымкент, Казахстан, 2011); «Актуальные проблемы и перспективы развития агропромышленного комплекса» (Иваново, 2012); Международная

заочная научная конференция «Research Journal of International Studies» (Екатеринбург, 2015); "Золотовские чтения" (РААСН, Москва, 2018); «Мембраны – 2019» (Сочи, 2019); XI Всероссийская научно-практическая конференция «Надежность и долговечность машин и механизмов» (Иваново, 2020); 5-ая Всероссийская научно-техническая конференция с международным участием «Перспективы развития технологий обработки и оборудования в машиностроении» (Курск, 2020); XXI International scientific conference «EUROPEAN SCIENTIFIC CONFERENCE» (Анапа, 2020); XIII Международная научно-техническая конференция «Трибология – машиностроению», (Москва, 2020); «XVI Минский международный форум по тепломассобмену» (Минск, 2021).

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 70 печатных работ, 29 публикации в периодических изданиях аффилированных ВАК РФ, 8 из которых в международных базах цитирования Scopus и WoS. По результатам диссертационной работы получены 5 патентов на изобретение и полезные модели.

**Структура и объем диссертационной работы.** Работа состоит из введения, 7 глав (объединенных в 2 части), заключения, приложений, списка литературы из 305 наименований. Основная часть диссертации содержит 380 страниц машинописного текста, в число которых входят 116 рисунков и 66 таблиц.

## Глава 1. Анализ современного состояния и проблем развития ультрафильтрации жидких промышленных отходов, содержащих водомасляные системы

### 1.1 Виды жидких промышленных отходов, содержащих водомасляные системы

#### 1.1.1 Отработанные моторные масла

В РФ качество отработанных смазочных материалов (ОСМ) определяется ГОСТ 21046-2015 [14].

Настоящий стандарт распространяется на отработанные нефтепродукты: масла, промывочные жидкости и другие нефтепродукты, предназначенные для регенерации и утилизации с учетом условий, обеспечивающих сохранение внешней среды.

В соответствии с этим стандартом ОСМ разделены на три группы.

Первая группа – «Масла моторные отработанные (ММО)». Она включает в себя глубоко окисленные высоколегированные моторные масла, в том числе масла, применяемые в трансмиссиях и смеси их с индустриальными маслами, подлежащие регенерации. По своему компонентному составу содержат присадки и продукты их разложения (4-8%), смолы и другие продукты окисления (до 3%), органические соединения цинка, бария кальция, серы, фосфора (до 2%), а также канцерогенные продукты неполного сгорания топлива и продукты износа деталей двигателя.

Вторая группа – «Масла индустриальные отработанные (МИО)». В данную группу входят нелегированные масла, которым свойственно применение в мягком температурном режиме, в том числе выделенные из отработанных эмульсий, смеси индустриальных масел, турбинные, компрессорные, гидравлические, вакуумные, приборные, трансформаторные, конденсаторные, кабельные и смеси их с индустриальными, подлежащие регенерации.

Третья группа – «Смеси нефтепродуктов отработанных (СНО)». Эта группа включает продукты, не пригодные для переработки с получением основ

смазочных масел. К ним относятся - смеси нефтепродуктов отработанных, применявшиеся в качестве промывочных жидкостей: бензин, в том числе уайт-спирит, керосин, дизельное топливо, нефтяные масла, не отвечающие требованиям групп ММО и МИО, трансмиссионные масла, смеси нефти и нефтепродуктов, собранные при зачистке резервуаров, трубопроводов, железнодорожных цистерн, нефтеналивных судов и другого оборудования, подлежащие переработке в смеси с нефтью. Кроме того, наличие в составе этой группы верхнего слоя из очистных сооружений фактически предопределяет присутствие в них органических и неорганических соединений, не предсказуемых как по составу, так и по количеству.

Источниками образования отработанных масел являются физические лица, потребители различных масел, организации по эксплуатации, техническому обслуживанию и ремонту транспортно-технологических машин и комплексов, различные промышленные производства и электростанции. [14]

Наибольшее количество отработанных масел связано с эксплуатацией транспорта:

- автомобильные трансмиссионные масла в легковых и грузовых автомобилях, морских судах и авиационном транспорте, которые не используются в качестве топлива;
- моторные масла в двигателях внутреннего сгорания легковых и грузовых автомобилях, автобусах, морских судах, тяжелом оборудовании и локомотивах, которые не используются в качестве топлива;
- трансмиссионные жидкости;
- тормозные жидкости;
- гидравлические жидкости.

К наиболее опасным отходам данного вида относятся моторные масла. Моторные масла непрерывно изменяются под воздействием высокой температуры, окисляющей среды, внешних загрязнений, катализаторов (продуктов износа металлических поверхностей) и других факторов [14-21, 23].

В процессе работы моторного масла в двигателе внутреннего сгорания (ДВС) его состав изменяется из-за накопления в нем загрязнений, поступающих извне, а также продуктов окисления термического или термохимического разложения углеводородов и присадок [14, 18, 20, 21, 23]. Эти продукты вступают в физические и химические взаимодействия между собой и с загрязнениями, поступающими извне [14, 18, 20, 21, 23], образуя различные высокомолекулярные соединения. Из-за большого многообразия и многостадийности превращения всех составных частей исходного масла всю совокупность процессов старения моторных масел условно делят на несколько основных интегрально оцениваемых процессов [14, 18, 20, 21, 23, 25, 26]:

- окисление;
- термическое или термоокислительное разложение углеводородов, составляющих основу масла;
- загрязнение продуктами сгорания топлива и масла, пылью, продуктами износа;
- расход присадок или истощение их действия вследствие нейтрализации неорганических кислот, термического разложения, уноса из работающего масла в отложения на масляных фильтрах, химических реакций взаимодействия с продуктами окисления масла и топлива и т.п.

Современные моторные масла, получаемые на основе глубоко очищенных базовых компонентов и содержащие эффективные антиокислительные присадки, характеризуются достаточно высокой стойкостью к окислению [16, 17, 23]. Но полностью исключить окисление масел в двигателях не представляется возможным.

Конечными продуктами в цепи реакций становятся нерастворимые в масле высокомолекулярные соединения, образующиеся в результате полимеризации и конденсации промежуточных продуктов окисления, а также структурных изменений углеводородов [14, 18, 20, 21, 23, 25, 26]. Одновременно в работающем масле всегда присутствуют продукты, образующиеся на промежуточных стадиях окисления, а также продукты частичного окисления



топлива, склонные к взаимодействию между собой с образованием растворимых, частично растворимых при достаточно высокой температуре и не растворимых в масле высокомолекулярных веществ [14].

Помимо окисления на состав и свойства масла, в частности, на рост его вязкости, влияют испарение, термоокислительное и термическое разложение углеводородов [21-25].

В зависимости от температуры, при которой происходит термоокисление масла, могут образовываться шламы, лаки и нагары.

Шламы представляют собой густые (мазеобразные) липкие продукты темного цвета, выпадающие из масла в виде осадка. Анализ осадков показывает, что они являются эмульсией воды и масла, стабилизированной мылами и продуктами окисления масла, и содержат нерастворимые в масле продукты. Осадки содержат 50 – 85% масла, 5 – 35 % воды, 1- 7% топлива, 2 – 15% оксикислот, 0,1 – 1,5% асфальтенов, 2 – 10% карбенов и карбоидов, причем их зольность составляет 1 - 8% [14, 20, 21].

Лаки представляют собой прочные тонкие пленки толщиной в десятые и сотые доли миллиметра, с гладкой поверхностью. Лаки образуются на деталях двигателя, нагреваемых до температуры около 250°C. В основном в состав лаков входят: углерод (до 85%), водород и кислород [14, 22].

Нагар представляет собой твердую углеродистую массу с шероховатой поверхностью, которая образуется в камере сгорания, где температура превышает 2000 °С. Состав нагара при работе на этилированном бензине — это соединения свинца (примерно 50%), а при работе на неэтилированном – углерод (до 75%), кислород (до 20%), водород (до 5%) [14, 22].

При температуре 270 – 300 °С и выше наряду с протекающими процессами окисления наблюдается термическое разложение углеводородов с образованием CO<sub>2</sub>, воды и углекислых веществ [4, 22].

Некоторые металлы и их соли каталитически ускоряют окисление моторных масел. Наиболее активными катализаторами являются: железо, медь, никель, свинец, марганец, цинк.

Скорость окислительных процессов возрастает и при наличии в масле воды, так как она активирует упомянутые выше катализаторы.

При работе масел в двигателях наряду с процессами разложения и образования первичных продуктов окисления протекают вторичные процессы (полимеризация и конденсация). В результате окисления моторного масла образуются 8 – 18% кислых соединений, 39 – 57% смол и 4 – 11% других продуктов (табл. 1.3)

Процесс окисления и окислительной полимеризации может идти по двум направлениям [14]:

- углеводороды → перекиси → кислоты → оксикислоты → эстолиды → асфальтогеновые кислоты;

- углеводороды → смолы → асфальтены → карбены → карбоиды.

Таблица 1.3 - Состав примесей в отработанном масле [14]

Наименование примесей	Количество примесей, %	
	Дизельные двигатели	Бензиновые двигатели
Асфальтены:		
Минимальное	3	5
Максимальное	10	30
Среднее	7	19
Карбены и карбоиды:		
Минимальное	80	37
Максимальное	90	88
Среднее	86	72
Неорганические компоненты	4	4
Минимальное	17	38
Максимальное	7	9
Среднее		

Первая цепочка приводит к образованию кислых продуктов, вторая нейтральных.

Продукты глубокого окисления и уплотнения – оксикислоты, асфальтогеновые кислоты, асфальтены, карбены и карбоиды в отличие от смол и кислот нерастворимы в масле; иногда они образуют коллоидные растворы или выпадают в осадок. Моющие свойства – это способность предотвращать

сцепление частиц продуктов, получающихся в процессе окисления, как между собой, так и с металлическими поверхностями.

Для увеличения вышеназванных свойств во все современные масла добавляют специальные присадки. При работе двигателя на масле с моющей присадкой резко уменьшается образование, как высокотемпературных отложений (лаков), так и низкотемпературных продуктов в виде осадков и шламов. Большая часть моющих присадок принадлежит к классу поверхностно-активных веществ (ПАВ). Молекулы присадки обволакивают твердые частицы продуктов старения масла, не давая этим частицам слипаться; размывают крупные скопления частиц и препятствуют осаждению их из масла и прилипанию к металлическим поверхностям; смывают с поверхностей смолистые продукты.

В присутствии присадки углеродистые частицы получаются настолько мелкодисперсными, что отработанные масла с моющими присадками, слитые из двигателей, практически не отстаиваются при длительном выдерживании в отстойниках при температуре не менее 80°C и вообще трудно поддаются восстановлению на маслорегенерационных установках.

Изменение вязкости моторного масла происходит при разбавлении тяжелыми фракциями горючего [21]. Обычно в моторном масле содержание топлива не превышает 3-7 %. Влияние разжижения масла топливом представлено в таблице 1.4.

Таблица. 1.4 - Влияние содержания топливных фракций в масле на его вязкость и температуру вспышки

Содержание в масле топливных фракций, %	Вязкость кинематическая при 100 °С, сСт		Температура вспышки, °С	
	Бензин	Дизельное топливо	Бензин	Дизельное топливо
0	8,8	9,4	194	165
3	7,5	8,1	79	155
5	6,9	7,7	65	148
7	6,1	7,1	48	121
10	5,8	6,4	41	84

Чем выше температура вспышки, тем большее время масло сохраняет первоначальные свойства при нагревании, тем меньше нагарообразование и испаряемость.

Кроме аккумулирующихся в работающем моторном масле продуктов его окисления и взаимодействия их с присадками важными источниками загрязнения являются продукты неполного сгорания органической составляющей топлива, неорганические остатки (зола) после сгорания топлива и масла, содержащаяся в воздухе пыль и продукты износа трущихся деталей двигателя [14, 18].

При любой схеме организации процессов смесеобразования и сгорания в дизельных двигателях происходит образование некоторого количества твердых продуктов неполного сгорания топлива в виде частичек сажистых частиц размером 0,03 - 0,05 мкм, склонных к агрегации и образованию более крупных частиц размером до 1 мкм [14, 18, 20, 21, 23]. Количество сажи, попадающей из рабочего объема цилиндра в масляную пленку на стенки и далее в масло, находящееся в картере двигателя, зависит от способа смесеобразования, объема цилиндра и режима работы двигателя, а также от качества используемого топлива. В дизелях с разделенной камерой сгорания и малым диаметром цилиндра скорость загрязнения масла сажей больше, чем в дизелях с неразделенной камерой сгорания. Работа на режимах, близких к пределу дымления, а также на переменных скоростных и в нагрузочных режимах способствует усилению загрязнения масла сажей [25].

В суммарном нерастворимом осадке, выделяемом из работавших дизельных масел центрифугированием на лабораторных центрифугах [22, 23], неорганические продукты сгорания топлива и масла составляют не столь значительную часть. То же относится к пыли, попадающей в двигатель с засасываемым воздухом и продуктам износа трущихся деталей. В исправных двигателях содержание в масле указанных неорганических загрязнителей составляет от десятых до сотых долей процента, т.е. на один-два порядка меньше

содержания неорганических продуктов срабатывания зольных присадок. Однако пыль, продукты износа и зольные остатки от сгорания топлива и масла являются не только абразивными загрязнениями, они каталитически ускоряют окисление масла [14, 18, 25].

Как уже упоминалось, одним из факторов, влияющим на процесс изменения свойства масла в ДВС, является качество используемого дизельного топлива, содержание в нем серы [18, 25] и эффективность его сгорания, а это, в свою очередь, отражается на интенсивности износа деталей двигателя, цилиндропоршневой группы.

Обводнение масла при эксплуатации технически исправных двигателей происходит вследствие конденсации паров воды из газов, прорывающихся в картер, или отпотевания стенок баков или циркуляционных цистерн из-за изменений температуры. Содержание воды в работающем масле обычно не превышает 0,03 % [14, 18, 21]. Но даже такое небольшое количество воды неблагоприятно сказывается на скорости старения масла. Снижение содержания воды в масле, достигаемое повышением его температуры в картере от 60 до 85 °С, существенно уменьшает скорость накопления в масле нерастворимых продуктов и окисления масла [14, 18, 21].

Анализ изменения физико-химических показателей работающих моторных масел позволяет, в первом приближении, сделать вывод, что в зависимости от наработки масла и происходящих в нем окислительных процессов описанных выше изменяется прежде всего кинематическая вязкость масла, щелочное число, содержание нерастворимых загрязнений в масле.

Кинематическая вязкость моторного масла по мере наработки в технически исправном двигателе может только увеличиваться за счет роста содержания смол, асфальтенов, карбенов, карбоидов, продуктов сгорания топлива, углеводородной основы масла и присадок [23]. Причем этот рост отмечается, например у масла М10-Г<sub>2к</sub> с 10 мм<sup>2</sup>/с до 11 мм<sup>2</sup>/с за период наработки от 0 до 250 часов. Увеличение вязкости работающего моторного масла выше указанных значений возможно только при длительных высоких нагрузках

работы машины, низком качестве используемого дизельного топлива (высокое содержание фактических смол, облегченный фракционный состава и т.д.) имеющих место технических неисправностей двигателя и неудовлетворительных исходных показателях качества используемого товарного моторного масла.

Понижение вязкости работающего моторного масла возможно в двух случаях. Первое, когда имеют место неисправности в работе топливной аппаратуры и нарушения процессов сгорания топлива, и второе «срабатывание» вязкостных присадок (добавляемых в основу масла при его производстве). Однако данные факты на наш взгляд не следует относить к процессам старения, и как установлено в работах [24, 25] они не оказывают существенного, критического влияния на кинетику процесса окисления масла.

Щелочное число масла, как косвенный показатель присутствия и работоспособности присадок в зависимости от наработки масла как известно снижается [14, 24].

Отработанное масло классифицируется как опасные отходы класса 2 или 3 (высоко опасные или умеренно опасные) и контролируются Базельской конвенцией о контроле за трансграничной перевозкой опасных отходов и их удалением. [27]

Отработанное масло несет в себе серьезную угрозу для окружающей среды и здоровья людей. Оно опаснее, чем сырая нефть, поскольку в нем содержатся измененные в ходе эксплуатации добавки, полиолефины, смолы, асфальтены, карбены, механические примеси и другие загрязнители.

Отработанное масло загрязняет водные ресурсы и почву: 1 литр отработанного масла при сливе в водоем загрязняет 1 миллион литров воды.

Обладает канцерогенным, мутагенным действием и влияет на репродуктивные функции. [30]

### 1.1.2 Источники образования и классификация нефтесодержащих сточных вод

Промышленные производства, выпускающие большое многообразие продуктов и потребляющих огромное количество водных ресурсов, обуславливают образование сточных вод самого различного состава и с различными физико-химическими свойствами [28, 31].

Повторное использование сточных вод в системе оборотного водоснабжения позволяет сократить сброс сточных вод в водоемы. По принципу допустимости использования в оборотном водоснабжении сточные воды разделяют на группы А и Б [27, 29].

К первой группе относятся сточные воды, которые могут использоваться для общей системы оборотного водоснабжения, т. е., сточные воды, загрязненные только легко окисляемыми веществами, которые окисляются кислородом воздуха [27, 29].

К этой группе относятся сточные воды после охлаждения поверхностных холодильников и конденсаторов, сальников насосов и других узлов различных машин, конденсаты от паровых инжекторов, перегонки водяным паром, отстойные воды продуктов дистиллята. Воды этого типа могут сбрасываться в коллектор оборотных вод непосредственно на технологических установках через местные отстойники.

Сюда же относятся дождевые стоки, воды от смыва полов помещений, технологических и строительных площадок. Воды этого типа должны направляться в систему оборотного водоснабжения через отстойники-усреднители с большим временем отстоя.

Вторую группу составляют сточные воды, которые не могут быть направлены в общую систему оборотного водоснабжения. Эти воды обычно загрязнены нелетучими солями, кислотами, щелочами и нефтепродуктами (НП), а также органическими веществами, обладающими повышенной

растворимостью в воде или устойчивостью к окислению кислородом воздуха. Сточные воды этой группы по составу загрязнителей и характеру действия их на водоемы и водные организмы разделяются на четыре типа [27, 29].

Нефтепродукты относятся к одним из самых вредных веществ антропогенного происхождения, попадающих в окружающую среду. Эксплуатация строительной, дорожной, автотракторной техники, предприятий по производству железобетонных конструкций, силикатного кирпича, предприятий нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности, машиностроительных предприятий, автозаправочных станций, а также аварии на нефтехранилищах и нефтеперегонных заводах, трубопроводах приводят к загрязнению водных ресурсов и создают серьезную экологическую угрозу любому региону [28].

В сточных водах могут содержаться бензин, керосин, топливные и смазочные масла, бензол, толуол, ксилолы, жирные кислоты, фенолы, глицериды, стероиды, пестициды и металлоорганические соединения [28, 30], что составляет порядка 90% от суммарного количества всех органических примесей.

По концентрации содержания нефтепродуктов сточные воды делятся на малоконцентрированные и концентрированные. Малоконцентрированные стоки образуются при промывке металлических изделий после их термической обработки и после разконсервирования. На многих предприятиях концентрированные маслосодержащие стоки разбавляются большим количеством условно чистых вод и превращаются в мало концентрированные. Содержание в них масел обычно колеблется от 10 до 500 мг/дм<sup>3</sup> [30, 31].

Таким образом нефтесодержащие сточные воды в основном содержат отработанные моющие растворы и отработанные СОЖ. Они представляют собой 3-10 % растворы эмульсолов, состоящие из индустриальных масел, асидола, этиленгликоля, нитрита натрия и др. [30, 31].

Чаще всего такие сточные воды представляет собой устойчивую эмульсию типа «масло в воде». Кроме этого, в состав СОЖ входят различные



стабилизаторы, также большое количество присадок (антикоррозионные, бактерицидные, противозадирные и др.) [31].

Основными причинами замены СОЖ являются наличие в них большого количества взвешенных веществ (металлическая пыль, частицы абразивных материалов), расслаивание и загнивание. Неоднородность эмульсии свидетельствует о значительном присутствии «инородного» масла, а появление гнилостного (сероводородного) запаха - о поражении ВМЭ бактериями [9].

Отработанные водомасляные эмульсии по федеральному каталогу классификации отходов (ФККО) являются отходами 3 класса опасности [27], в соответствии с приказом Министерства природных ресурсов МПР России от 15 июня 2001 года № 511 кратность разведения чистой водой, при котором вредное воздействие на гидробионтов отсутствует, составляет 101 – 1000 раз [32].

Очистка таких сточных вод может осуществляться различными методами: механическими, физико-химическими, химическими, биологическими и др.

Грубодисперсные примеси (взвешенные вещества, плавающие нефтепродукты и т. п.) удаляются механическими методами, к которым относятся отстаивание, фильтрация, центрифугирование и т. д. Мелкодисперсные, коллоидно-растворенные и растворенные примеси удаляются физико-химическими и химическими способами, которые включают в себя коагуляцию, флотацию, сорбцию, аэрацию, флокуляцию, ионный обмен, ультрафильтрацию, электродиализ (физико-химические), озонирование, реагентное воздействие, умягчение и др. (химические) [28, 30].

## 1.2 Использование процессов ультрафильтрации жидких сред в современном промышленном производстве

### 1.2.1 Анализ аппаратов для ультрафильтрации

Систематические исследования мембранных явлений восходят к ученым-философам восемнадцатого века. Так аббат Ноле придумал слово «осмос» для описания проникновения воды через диафрагму в 1748 году. В девятнадцатом и начале двадцатого веков мембраны не имели промышленного или коммерческого применения, но использовались в качестве лабораторных инструментов для разработки физических и химических теорий. Например, измерения осмотического давления раствора, выполненные с мембранами Траубе и Пфедфером, были использованы Вант-Гоффом в 1887 году для разработки закона, который объясняет поведение идеальных разбавленных растворов.

Ранние исследователи мембран экспериментировали со всеми доступными им типами диафрагм, такими как пузыри свиней, крупного рогатого скота или рыбы и оболочки для колбас, сделанные из кишечника животных.

Позже предпочтение было отдано коллоидным (нитроцеллюлозным) мембранам, поскольку их можно было получать производственным способом. В 1907 году Беххольд разработал метод изготовления нитроцеллюлозных мембран с разным размером пор, который он впервые определил с помощью пузырькового теста [31], и он также ввел термин «ультрафильтр». Ультрафильтрация использует пористую мембрану для отделения растворов от макромолекул и коллоидов. Средний диаметр пор мембраны находится в диапазоне 0,001 – 0,1 мкм.

Первые синтетические ультрафильтрационные мембраны были изготовлены компанией Vechhold из нитроцеллюлозы [31].

Другие первые исследователи, в частности Элфорд [32], Зигмонди и Бахманн [33] и Ферри [34], усовершенствовали технику Беххольда, и к началу

1930-х годов микропористые коллодиевые мембраны стали коммерчески доступными.

К 1960 году элементы современной мембранной науки были разработаны, но мембраны использовались лишь в нескольких лабораториях и небольших специализированных промышленных приложениях. Существенной мембранной индустрии не существовало, и общий годовой объем продаж мембран для всех промышленных применений, вероятно, не превышал 20 миллионов долларов США в ценах 2003 года [35]. Мембраны страдали от четырех проблем, которые препятствовали их широкому использованию в качестве процесса разделения: они были слишком ненадежными, слишком малопродуктивными, слишком неселективными и слишком дорогими.

Решающим прорывом в данном направлении стала разработка анизотропной мембраны из ацетата целлюлозы Лебом и Сурираджаном в 1963 г. (рис. 1.1) [36], которую планировалось использовать для лабораторных исследований.

Анизотропные мембраны имеют мелкопористый поверхностный слой, опирающийся на микропористую основу. Тонкопористый поверхностный слой выполняет разделение, а микропористая подложка обеспечивает механическую прочность.

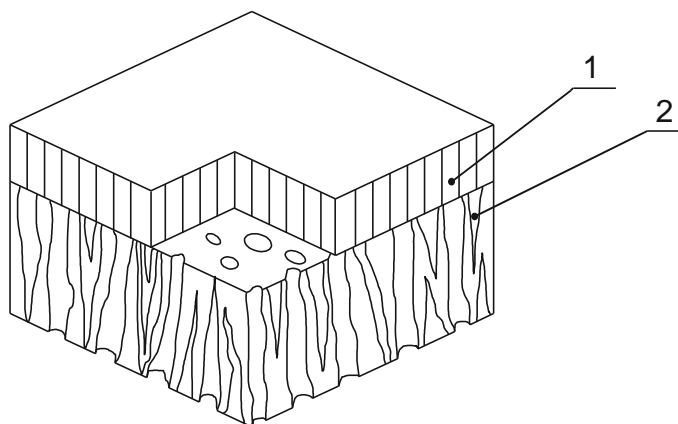


Рисунок 1.1- Структура анизотропной диффузионной мембраны: 1 – верхний слой 0,001-1,0 мкм; 2 – нижний слой 100 мкм.

Майклс из компании Amicon [37], увидел большую перспективу применения таких мембран. В результате были изготовлены ультрафильтрационные мембраны из ацетата целлюлозы и многих других полимеров, включая сополимеры полиакрилонитрила, ароматические полиамиды, полисульфон и поливинилиденфторид.

В 1969 году компания Abcor (ныне подразделение Koch Industries) установила первую коммерчески успешную промышленную систему ультрафильтрации, оснащенную трубчатыми мембранными модулями [38], для извлечения электролитической краски из промывочной воды в цехах окраски автомобилей. Экономический эффект был значительным, и в течение нескольких лет было установлено много подобных систем. Вскоре после этого (1970 г.) была установлена первая система ультрафильтрации сырной сыворотки. За десять лет по всему миру было продано 100 подобных систем. В этих ранних системах использовались трубчатые или пластинчато-каркасные модули, которые были относительно дорогими, но постепенно внедрялись более дешевые конструкции.

Модули из полых волокон (капилляров) были впервые проданы Romicon в 1973 году, а спирально-навитые модули, адаптированные Abcor для применения в ультрафильтрации, стали коммерческим продуктом к 1979–1980 гг.

В настоящее время несколько компаний разработали ультрафильтрационные мембраны на керамической основе. Хотя они намного дороже, чем их полимерные эквиваленты, они нашли место в применениях, где требуется устойчивость к высоким температурам, требуется регулярная очистка агрессивными растворами или обратной промывкой.

За последние 20 лет индустрия ультрафильтрации постоянно росла. Основная проблема, препятствующая более широкому применению технологии — это засорение мембран и связанные с этим затраты на обслуживание установок. Поиски решения указанной проблемы осуществляется и в настоящее время.

Мембраны предназначены для разделения растворенных макромолекул разного размера и обычно характеризуются отсечкой по их молекулярной массе, но на проницание через эти мембраны оказывают влияние еще несколько других факторов.

Одним из важных факторов является форма молекулы. Когда измерения удерживания на мембране выполняются с линейными водорастворимыми молекулами, такими как полидекстран, полиэтиленгликоль или винилпирролидон, измеренная проницаемость намного выше, чем проницаемость, измеренная для белков той же молекулярной массы. Считается, что линейные водорастворимые молекулы полимера способны проникать сквозь поры мембраны, как показано на рисунке 1.2. Молекулы белка, однако, существуют в растворе в виде плотно намотанных глобулярных клубков, удерживаемых вместе водородными связями. Эти глобулярные молекулы не могут деформироваться, чтобы пройти через поры мембраны, и поэтому отторгаются. Некоторые результаты, показывающие отторжение различных молекул полисульфоновой ультрафильтрационной мембраной, перечислены в таблице 1.5, поясняющий рисунок 1.2 [8].

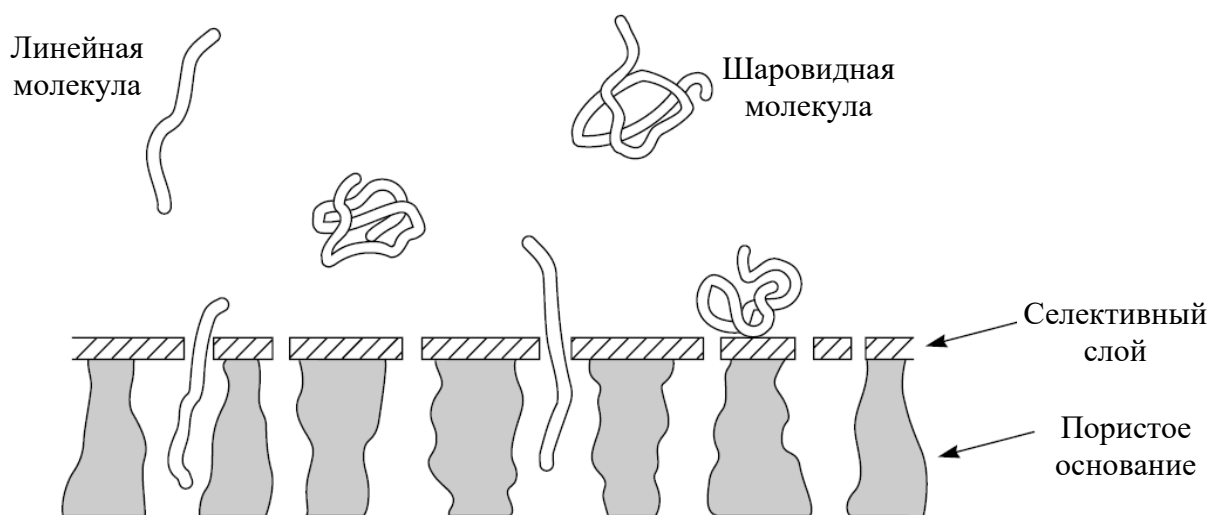


Рисунок 1.2 – Зависимость селективности мембраны от вида молекул

Таблица 1.5 - Результаты, полученные с глобулярными белковыми молекулами и линейным полидекстраном для полисульфоновой мембраны

Растворенное вещество	Глобулярные белки		Линейны полимер
	Пепсин	Цитохрон	Полидекстран
Молекулярная масса	35 000	13 000	100 000
Селективность, %	10	30	100

Мембрана демонстрирует значительное отторжение глобулярных белковых молекул, таких как пепсин (молекулярная масса 35000) и цитохром (молекулярная масса 13000), но полностью проницаема для гибкого линейного полидекстрана со средней молекулярной массой более 100 000.

Водородный показатель исходного раствора pH - еще один фактор, влияющий на проницаемость через ультрафильтрационные мембраны, особенно с полиэлектролитами. Например, полиакриловая кислота обычно очень хорошо задерживается ультрафильтрационными мембранами при pH 5 и выше, но полностью проницаема через ту же мембрану при pH 3 и ниже. Это изменение поведения отторжения с изменением pH связано с изменением конфигурации поликислоты. В растворах с pH 5 и выше полиакриловая кислота ионизируется. В ионизированной форме отрицательно заряженные карбоксильные группы вдоль основной цепи полимера отталкиваются друг от друга; тогда полимерная спираль становится очень вытянутой и относительно негибкой. В этой форме молекула не может легко проникнуть в маленькие поры ультрафильтрационной мембраны.

При pH 3 и ниже все карбоксильные группы вдоль основной цепи полимера полиакриловой кислоты протонированы. Полученная нейтральная молекула намного более гибкая и может проходить через поры мембраны.

Большое влияние на производительность ультрафильтрационных мембран оказывают концентрационная и гелевая поляризация, которые образуют запирающий слой на поверхности разделения. Более подробно об этих явлениях изложено в разделе 1.3 данной диссертации.

Большинство современных мембран для ультрафильтрации изготавливаются с помощью процесса, разработанного Лебом-Сурираджаном. При этом используется ограниченное количество материалов, в первую очередь полиакрилонитрил, сополимеры поливинилхлорида и полиакрилонитрила, полисульфон, полиэфирсульфон, поливинилиденфторид, некоторые ароматические полиамиды и ацетат целлюлозы. Как правило, более гидрофильные мембраны более устойчивы к загрязнению, чем полностью гидрофобные материалы. По этой причине водорастворимые полимеры, такие как винилпирролидон или винилметилэфир, часто добавляют к растворам для литья мембран, используемых для гидрофобных полимеров, таких как полисульфон или поливинилиденфторид.

Необходимость контролировать концентрационную и гелевую поляризацию и загрязнение мембран накладывает особые требования при разработке модулей ультрафильтрации. Первой коммерчески успешной системой ультрафильтрации был аппарат, основанный на использовании трубчатых (рис.1.3) и пластинчато-рамных и плоскокамерных модулей (рис. 1.4) модулей.

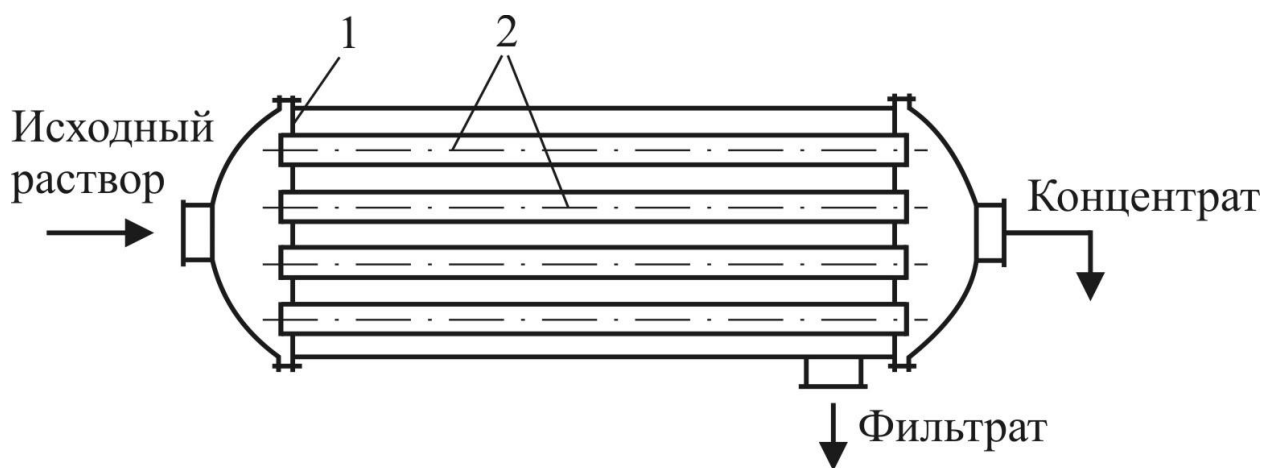


Рисунок 1.3 - Принципиальная схема трубчатого мембранного модуля: 1- корпус с распределительной решеткой; 2 – трубчатые мембранные элементы

Трубчатые модули не заменимы при разделении растворов с большой концентрацией загрязнений, где высока вероятность засорения каналов.

Например, в таких, как обработка водных смесей, содержащих красители, концентрирование латексных растворов или разделение водно-масляных эмульсий, устойчивость к загрязнению и простота очистки трубчатых модулей перевешивают их высокую стоимость, большой объем и высокое потребление энергии.

В типичной трубчатой модульной системе используются трубки длиной от 1 до 2 метров, которые соединяются последовательно или параллельно (рис. 1.3). Питающий раствор циркулирует в модуле со скоростью 2–6 м/с. Такая высокая скорость раствора вызывает падение давления на 14-21 кПа на модуль или на 0,14 – 0,21 МПа для блока модулей. Из-за высокой скорости циркуляции и связанного с этим падения давления требуются мощные насосы. Таким образом, трубчатые модули потребляют больше всего энергии из всех модульных конструкций. Большинство трубчатых установок ультрафильтрации используют 7-25 кВт·ч энергии на 1 м<sup>3</sup> производимого пермеата. При стоимости электроэнергии 7 руб. / кВт·ч это соответствует стоимости энергии 500-1800 руб. на 1 м<sup>3</sup> пермеата, что является основным фактором затрат.

Диаметр первых трубчатых мембранных модулей составлял 25,4 мм (1 дюйм). Позже были произведены более энергоэффективные модули с большей разделяющей площадью, которые представляют собой вложенные от четырех до шести трубок меньшего диаметра внутри одного корпуса. Затраты на трубчатые мембранные модули сильно различаются. Средняя стоимость модулей из полимерных мембран составляет от 200 до 500 долларов США за 1 м<sup>2</sup> разделяемой площади мембраны, для керамических трубчатых модулей они более дорогие от 1000 до 2000 долларов США за 1 м<sup>2</sup>.

Пластинчато-рамные агрегаты конкурируют с трубными агрегатами в некоторых областях их применения. Эти модули не так устойчивы к загрязнениям, как трубчатые, но менее дороги. Большинство состоит из плоской мембранной оболочки с резиновым уплотнением по внешнему краю (рис. 1.4).



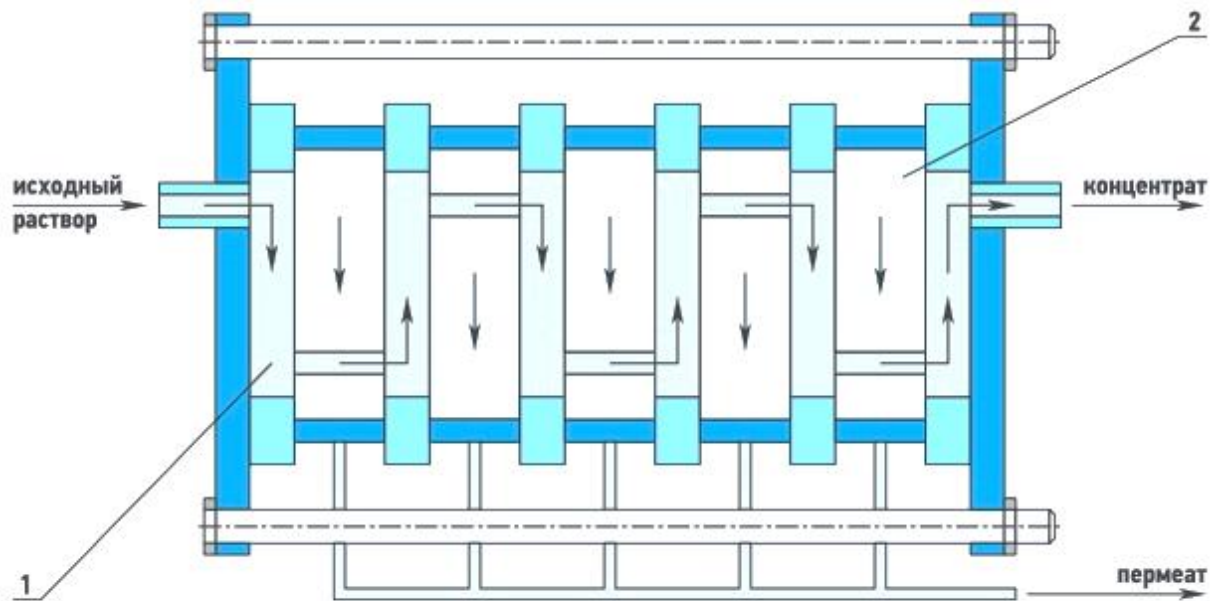


Рисунок 1.4 – Принципиальная схема плоскокамерного мембранного аппарата: 1 – плоская мембрана; 2 – дренажный материал

Оболочка мембраны вместе с соответствующими прокладками образует пластину, которая содержится в стопке из 20–30 пластин. Типичная высота питающего канала составляет 0,5–1,0 мм, и система работает в условиях высокого давления. Системы с пластиной и рамой могут работать при более высоких давлениях, чем трубчатые или капиллярные модули - рабочее давления может достигать до 1 МПа.

Компактная конструкция, небольшой удерживаемый объем и отсутствие застойных участков также упрощают стерилизацию таких модулей. По этим причинам пластинчато-рамные агрегаты часто используются в технологических процессах пищевой промышленности.

В Европе фирмы Rhône Poulanc и De Danske Sukkerfabrikker (DDS) (ныне Альфа Лаваль) первыми внедрили эти технологии в 1970-е годы.

Более низкая стоимость спирально-навитых (рис. 1.6) и капиллярных модулей (рис. 1.5) привела к постепенной замене трубчатых и пластинчатых систем этими более дешевыми модулями.

Наиболее широкое распространение спирально-навитые модули получили в технологических линиях для получения очищенной воды с относительно

небольшой концентрацией загрязнений и соответственно слабыми отложениями на поверхности разделения [перевод].

Спирально-навитые и капиллярные модули также используются в пищевой промышленности, таких как ультрафильтрация сырной сыворотки и осветление яблочного сока [перевод].

Модули из полого капиллярного волокна были представлены фирмой Romicon в начале 1970-х годов. Аппараты с мембранами в виде полых волокон или капилляров занимают особое место, так как имеют очень высокую плотность укладки полупроницаемых мембран, равную  $20000-30000 \text{ м}^2/\text{м}^3$ . Это достигается использованием мембран в виде полых волокон малого диаметра (45-200 мкм) с толщиной стенки 10-50 мкм (рис.1.5).

Полые волокна-мембраны способны выдержать рабочее давление, равное десяткам мегапаскалей, поэтому аппараты с такими мембранами не требуют дренажных и поддерживающих устройств, что значительно снижает капитальные затраты, упрощает их сборку и эксплуатацию.

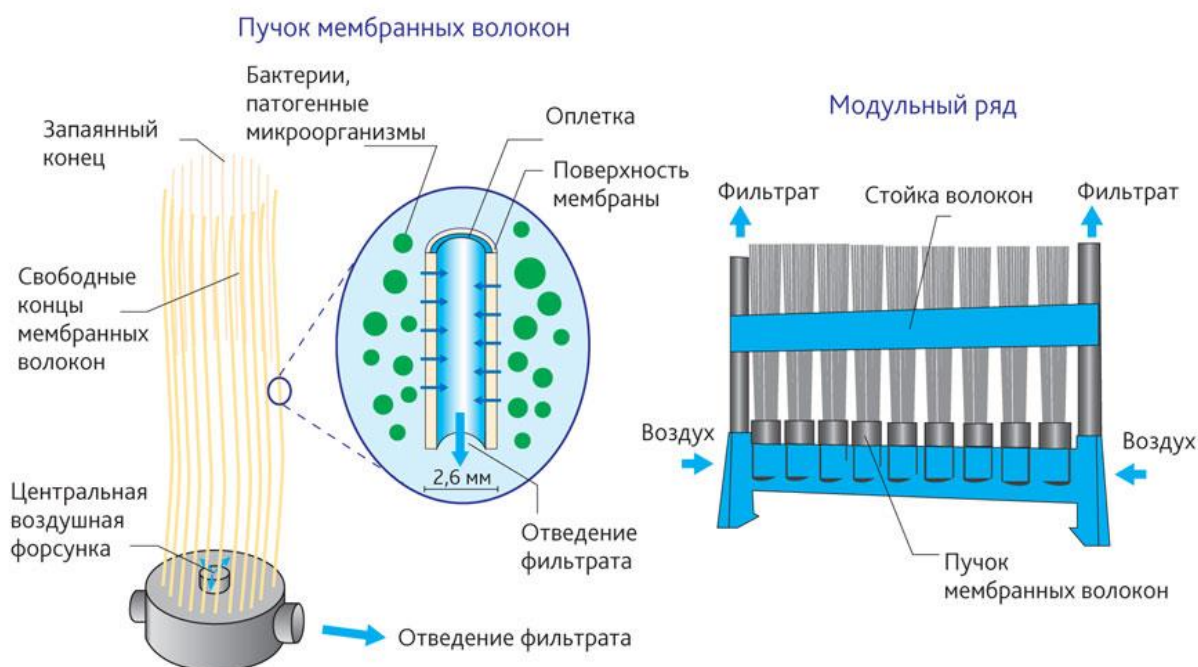


Рисунок 1.5 – Принципиальная схема капиллярного мембранного модуля

В настоящее время доступны высокотемпературные системы очистки жидкостей, что в сочетании с небольшим объемным и достаточно чистым потоком, способствовало использованию этих модулей для решения биотехнологических задач, в которых небольшие объемы очищались дорогими реактивами.

Главное преимущество капиллярных волоконных систем состоит в том, что мембрану можно легко очистить обратным потоком. При использовании капиллярных модулей важно избегать «засорения» волокон частицами, захваченными на входе волокна. Во избежание засорения требуется предварительная фильтрация для удаления всех частиц размером более одной десятой внутреннего диаметра волокна.

В последнее время стали широко использоваться модули со спиральной намоткой в задачах ультрафильтрации (рис. 1.6).

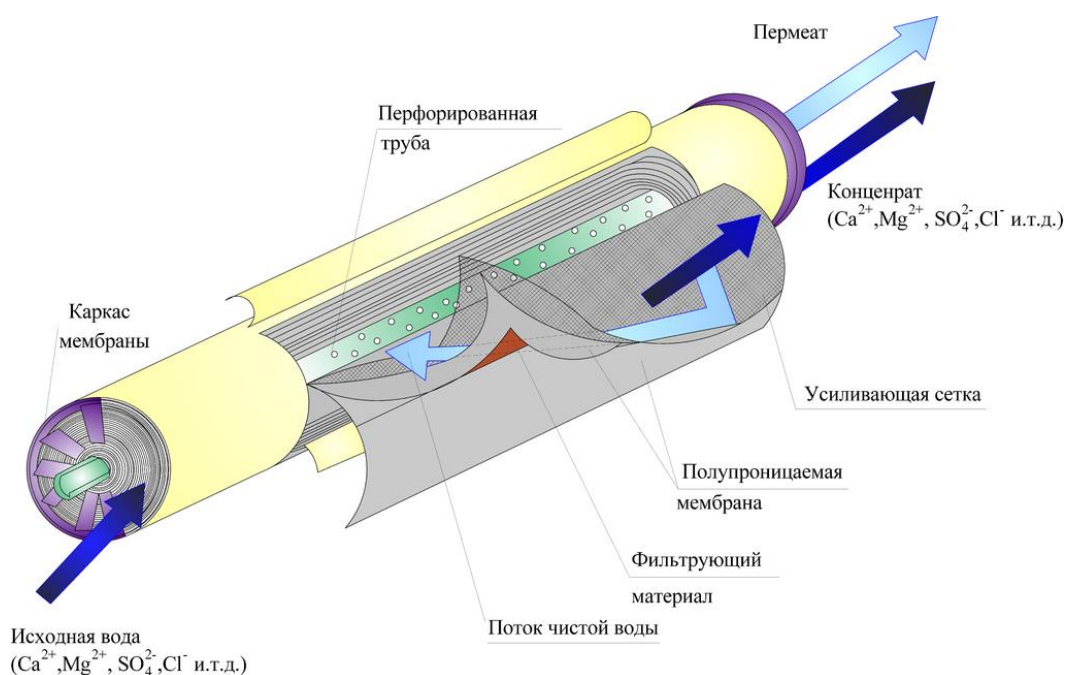


Рисунок 1.6 – Принципиальная схема спирально-навитого мембранного модуля

Аппараты с рулонными (спиральными) мембранными модулями - плоскорамная система, свернутая вокруг центральной коллекторной трубки. Плотность упаковки мембран в таких аппаратах составляет  $300\text{-}800 \text{ м}^2/\text{м}^3$ .

Высокая удельная поверхность мембран достигается за счет спиральных мембранных элементов в виде рулонов, помещаемых в трубе или в цилиндрическом корпусе высокого давления.

Пакет из двух полупроницаемых мембран с расположенным между ними дренажным слоем в виде спирали накручивается на фильтрат отводящую трубу. Вместе с пакетом накручивается сетка-сепаратор, образующая спиральный канал. В процессе навивки спирального мембранного элемента кромки пакета для его герметизации проклеивают: мембрана и распределяющая поток дренажная прокладка со стороны пермеата склеены по трем краям, образуя конверт. Дренажный материал в сырьевой части не только разделяет две мембраны, но и служит промотором турбулентности.

К достоинствам аппаратов со спиральными мембранными элементами относятся большая плотность упаковки мембран, малая металлоемкость, механизированная сборка спиральных мембранных элементов и, главное, - высокая производительность всего аппарата.

В таблице 1.6 приведены сравнительные характеристики различных ультрафильтрационных модулей.

Таблица 1.6 - Качественное сравнение различных модулей

Характеристика	Трубчатые	Плоско- рамные	Спиральные	Половолокон- ные
1	2	3	4	5
Плотность упаковки	Низкая	—————→		Высокая
Капитальные затраты	Высокая	←————		Низкие
Склонность к отложениям осадка	Низкая	—————→		Высокая
Возможность очистки	Хорошая	←————		Плохая
Эксплуатационные расходы	Высокие	←————		Низкие
Возможность замены мембран	Есть	Есть	Нет	Нет

Анализ таблицы 1.6 показывает, что выбор типа модулей определяется экономическими соображениями. При этом следует рассматривать тип разделения, лёгкость очистки, простоту обслуживания и операций, компактность системы, масштабирование и возможность замены мембран.

### 1.2.2 Технологические процессы разделения жидкостей ультрафильтрацией

В 1960-х и начале 1970-х годов считалось, что ультрафильтрация будет широко использоваться для очистки промышленных сточных вод. Однако, это заявление не было реализовано. Ультрафильтрация слишком дорога, чтобы ее можно было использовать в этом случае, однако она используется для обработки небольших концентрированных потоков отходов из конкретных точечных источников до их смешивания с общим канализационным потоком. Ультрафильтрация также используется, если стоимость разделяемых компонентов достаточна для компенсации стоимости процесса.

Разбивка капитальных и эксплуатационных затрат при использовании ультрафильтрационных установок представлена в таблице 1.7 [40].

Таблица 1.7 Капитальные и эксплуатационные расходы  
ультрафильтрационных установок

Виды расходов	Распределение расходов, %
<b>Капитальные</b>	
Насосы	30
Мембранные модули	20
Корпуса модулей	10
Трубы, клапаны, рама	20
Элементы управления / другое	20
Всего	100
<b>Эксплуатационные</b>	
Замена мембраны	30-50
Затраты на очистку	10-30
Энергия	20-30
Оплата труда	15
Всего	100

Текущий рынок ультрафильтрации составляет примерно 200 миллионов долларов США в год, но, поскольку рынок очень фрагментирован, ни один отдельный сегмент не превышает примерно 10-30 миллионов долларов США в год [35].

Кроме того, каждое из разнообразных технологических решений использует мембраны, модули и конструкции систем, адаптированные к конкретной обслуживаемой отрасли. Результатом является небольшая стандартизация продукции, множество систем, изготавливаемых по индивидуальному заказу, и высокие затраты по сравнению с обратным осмосом.

Первым крупным успешным применением ультрафильтрации была очистка гальванических стоков на автомобильных заводах. Позже был разработан ряд важных приложений в пищевой промышленности [41, 42], сначала в производстве сыра, затем в производстве яблочного и других соков, а в последнее время - в производстве пива и вина.

С 1960-х годов автомобильные компании начали широко применять для создания антикоррозионного покрытия технологию электрофореза. Принцип электрофореза заключается в осаждении заряженных частиц краски на металлические поверхности, которые представляют собой электрод с противоположным зарядом. После электроосаждения деталь вынимают из емкости и промывают для удаления излишков краски.

Вода для полоскания со стадии промывки быстро загрязняется излишками краски, в то время как стабильность эмульсии краски постепенно ухудшается из-за ионных примесей, перенесенных после операции очистки перед резервуаром для краски. Обе эти проблемы решаются системой ультрафильтрации, показанной на рисунке 1.7 [30].

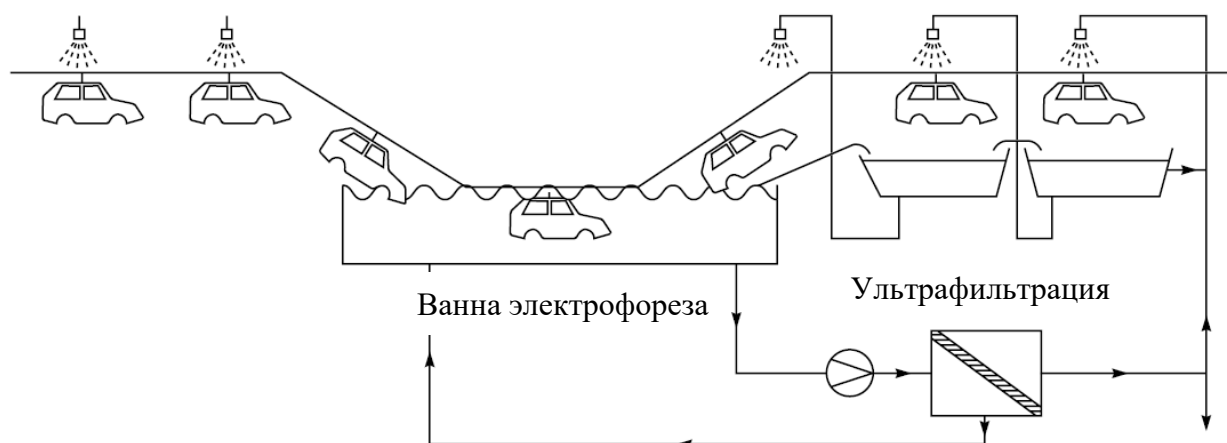


Рисунок 1.7 - Блок-схема системы ультрафильтрации электролитической краски.

Через установку ультрафильтрации проходит раствор краски, содержащий 15–20% твердых веществ. В результате получается чистый пермеат, содержащий ионные примеси, который направляют на операцию противоточной промывки, и слегка концентрированная краска, возвращаемая в ванну электрофореза. Часть пермеата сливается из резервуара и заменяется водой для поддержания ионного баланса процесса.

Концентрирование гальванической краски ультрафильтрацией осложнено высоким содержанием твердых веществ в растворе, обычно 15–20% мас. Поэтому на мембране легко образуется слой геля. Образование геля приводит к относительно низкой производительности, обычно  $0,5-1 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{день}$ . Однако ценность краски, извлеченной из воды для ополаскивания, и исключение других этапов очистки воды для ополаскивания сделали процесс ультрафильтрации очень эффективным и принесли успех компании Abcor [30].

Трубчатые модули использовались на первых заводах [38] и до сих пор используются во многих операциях очистки стоков по нанесению гальванических покрытий. Для этих целей также хорошо подходят капиллярные и некоторые спирально-навитые модули.

На современных системах для разделения сточных вод после гальванических покрытий используются электромембранные процессы, в

которых мембрана имеет небольшой отрицательный заряд, чтобы минимизировать засорение [30, 46] и повысить производительность.

Водно-масляные эмульсии широко используются при обработке металлов для смазки и охлаждения, при этом образуются потоки отработанных отходов. Использование ультрафильтрации для извлечения масляного компонента и обеспечения безопасного сброса воды имеет хороший экономический эффект (рис.1.8) [30].

На крупных автоматизированных производственных процессах, таких как автомобильные заводы, сталепрокатные и проволочные станы, центральная система ультрафильтрации может обрабатывать до 500 000 литров в день эмульсии отходов. Это относительно сложные установки, которые работают непрерывно, используя несколько последовательных ступеней ультрафильтрации с загрузкой и отводом.

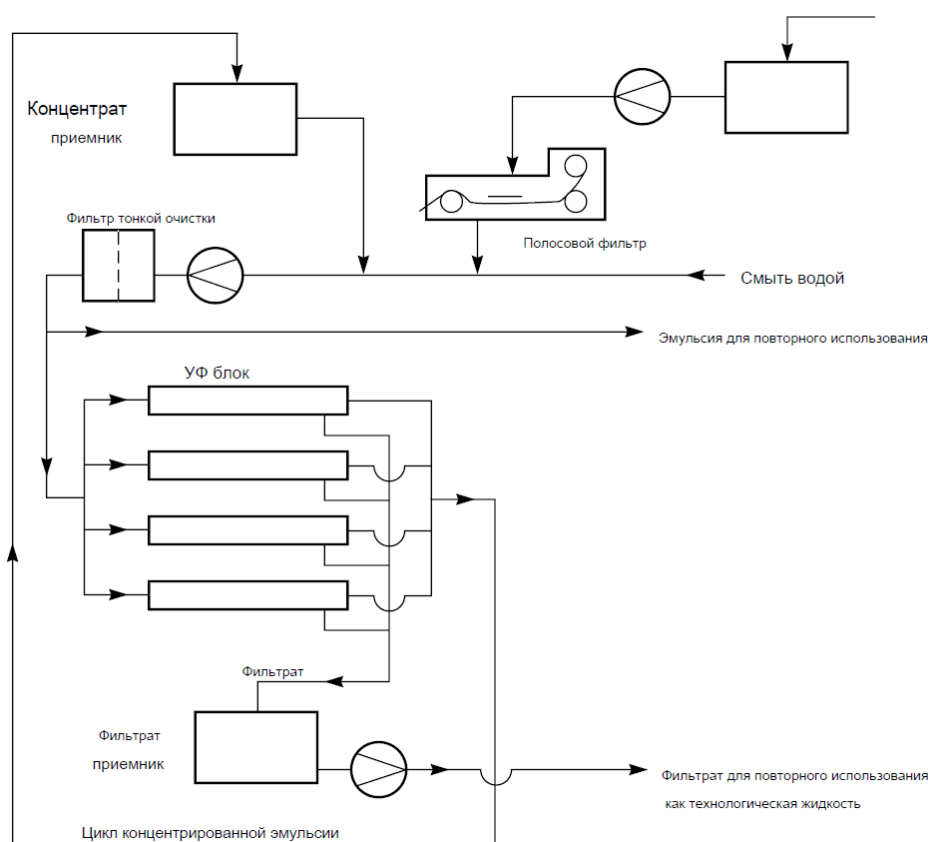


Рисунок 1.8 – Принципиальная схема ультрафильтрации отработанной водомасляной эмульсии



С другой стороны, на небольших предприятиях, нашли применение очистные системы, предназначенные для переработки локальных стоков отдельного технологического оборудования, которые обрабатывают всего несколько десятков литров эмульсии в час. Основным экономическим стимулом для пользователей небольших систем является снижение затрат на вывоз и утилизацию отходов производства.

Для более крупных систем важно извлечь из стоков ценные компоненты, например, нефть и связанных с ней химикатов.

В обоих случаях обычно используются трубчатые или капиллярные модули из полого волокна из-за высокого потенциала загрязнения и очень изменчивого состава эмульгированных масел.

Разбавленная использованная эмульсия предварительно проходит через грубый фильтр для удаления металлической стружки и затем циркулирует через систему ультрафильтрации с подачей и отводом, в результате получается концентрированная эмульсия для повторного использования и разбавленный фильтрат, который может быть выгружен или повторно использован.

Ультрафильтрация применяется во многих технологических процессах для очистки стоков и подготовке воды. Наиболее распространенные области применения включают очистку и переработку горячей воды, используемой в пищевой промышленности, восстановлении латексных частиц, содержащихся в сточных водах, образующихся при производстве латексных красок [43, 44, 45, 46, 47, 48], и восстановление проклеивающих агентов на основе поливинилового спирта, используемых в качестве вспомогательных средств при производстве синтетических тканей [43]. Экономический эффект достигается благодаря следующим факторам:

1. Восстановление воды. В зависимости от местоположения завода снижение затрат на воду в городских условиях может дать экономию в пределах 15-30 руб. за 1 м<sup>3</sup>.

2. Рекуперация тепла. Многие технологические потоки горячие. Ультрафильтрация обычно лучше работает с горячей загрузкой, поэтому решения с горячей загрузкой не являются проблемой. Если горячий чистый пермеат может быть переработан без охлаждения, экономия энергии может быть значительной. Если температура переработанной воды выше на 323 К температуры окружающей среды экономия энергии составляет около 150-200 руб. на 1 м<sup>3</sup>.

3. Отсутствие затрат на очистку воды. Эти затраты будут варьироваться в широком диапазоне в зависимости от процесса. Для завода по переработке пищевых продуктов они относительно небольшие – 10 руб. с м<sup>3</sup>. Обработка воды для производства латексной эмульсии (называемой белой водой) может стоить до 200 руб. на 1 м<sup>3</sup> или более.

4. Стоимость восстановления продукта. Если дорогостоящий продукт, сконцентрированный в процессе ультрафильтрации, можно рекуперировать и повторно использовать на производстве, это является самым большим эффектом.

Типичным примером обработки технологической воды и рециркуляции продукта является восстановление проклеивающего агента на основе поливинилового спирта (рис.1.9) [30, 45].

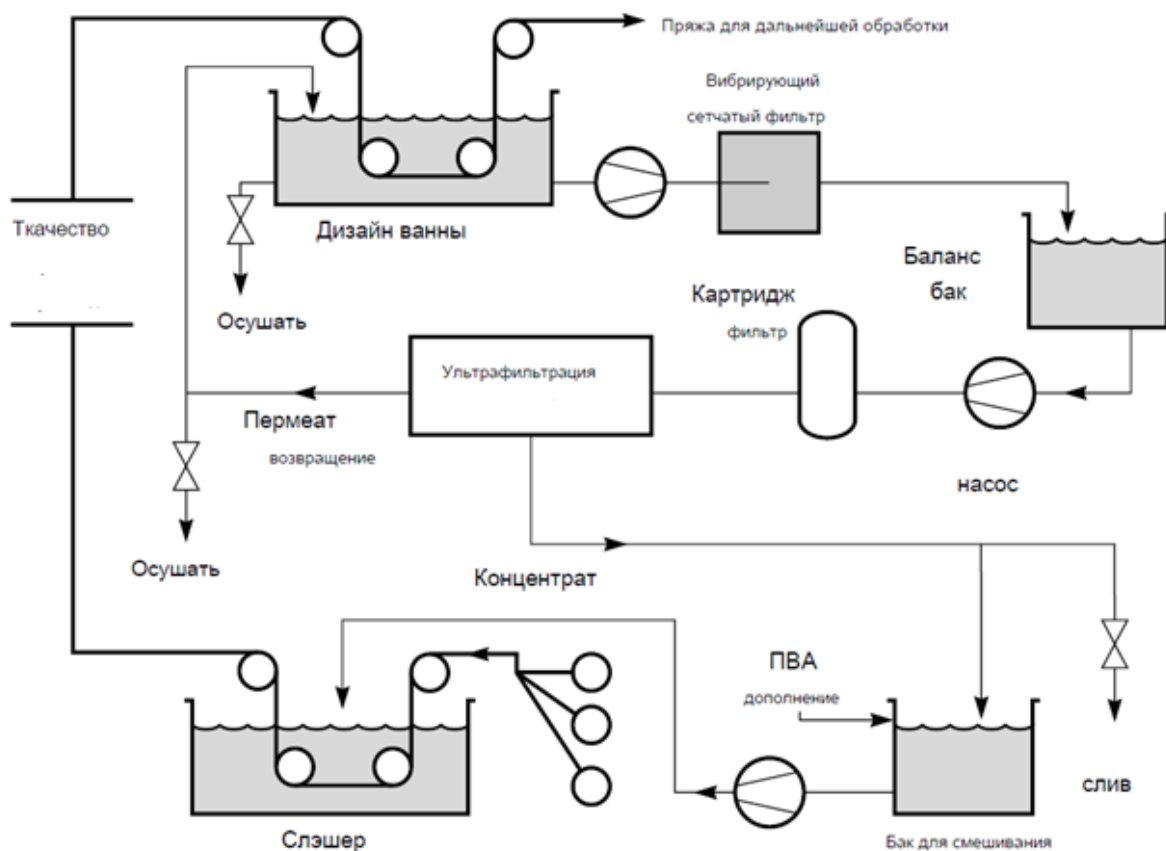


Рисунок 1.9 – Общая схема технологического процесса отделочного производства синтетических тканей с восстановлением проклеивающего агента на основе поливинилового спирта

В этом примере все вышеперечисленные экономические факторы влияют на общую экономику предприятия. Поток технологической жидкости образуется, когда волокно погружают в раствор поливинилового спирта для увеличения его прочности. После плетения поливиниловый спирт удаляется в промывочной ванне. Раствор, в этой ванне, горячий (328 К) и содержит 0,5–1,0% поливинилового спирта. Цель установки ультрафильтрации - сконцентрировать поливиниловый спирт, чтобы его можно было рециркулировать в калибровочную ванну, и направить регенерированный, горячий чистый поток пермеата обратно на стадию очистки. После фильтрации раствор поливинилового спирта не содержит относительно крупных частиц и довольно вязкий, поэтому для снижения затрат используются спирально-навитые модули.

Раствор поливинилового спирта является сложной средой для мембран, которые необходимо еженедельно очищать моющими средствами для удаления восковых отложений и промывать лимонной кислотой для удаления железной окалины. Даже в этом случае модули необходимо заменять каждые 12–18 месяцев, что представляет собой крупные эксплуатационные расходы [30].

Ультрафильтрация широко применяется в производстве сыра. В настоящее время эта технология широко используется в молочной промышленности. Во время производства сыра молоко коагулируется (или свертывается) за счет осаждения молочных белков. Образовавшееся твердое вещество (творог) отправляется на завод по ферментации сыра. Сыворотка представляет собой проблему утилизации.

Сыворотка содержит большую часть растворенных солей и сахаров, присутствующих в исходном молоке, и около 25% исходного белка. В прошлом сыворотку часто сливали в канализацию, потому что высокое содержание соли и лактозы в ней затрудняло прямое использование в качестве пищевой добавки. Сейчас около половины сыворотки, перерабатывается, чтобы получить дополнительную прибыль и избежать проблем с утилизацией отходов.

Целью двух мембранных процессов, показанных на рисунке 1.10, является увеличение доли молочных белков, используемых для производства сыра или какого-либо другого полезного продукта, и уменьшение проблемы удаления отходов, связанной с сывороткой.

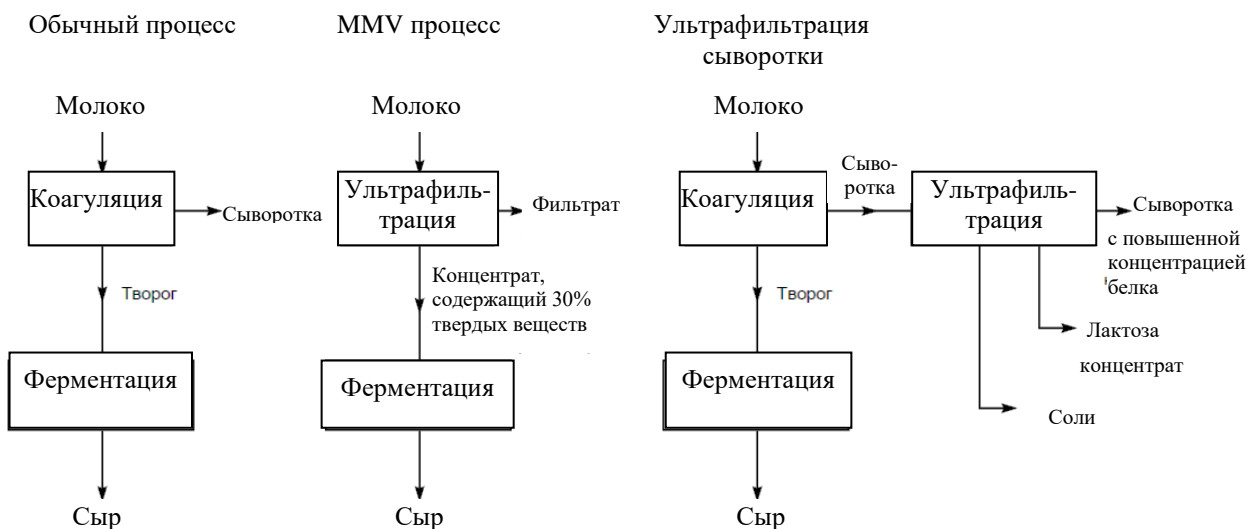


Рисунок 1.10 – Принципиальные схемы, показывающие традиционный метод производства сыра и два новых метода с использованием ультрафилтрации для повторного использования сыворотки

В процессе MMV, названном в честь разработчиков Maubois, Mosquot и Vassal [49], цельное или обезжиренное молоко концентрируется от трех до пяти раз для получения концентрата перед производством сыра, который можно использовать непосредственно для производства мягких сыров и йогурта. Как правило, общий уровень твердых веществ в концентрате составляет около 30–35%, при этом содержание белка составляет 12–17%. Такой концентрации белка достаточно для производства мягких сыров (камамбер, моцарелла и фета), но нельзя использовать непосредственно для производства твердых сыров (чеддер и швейцарский), для которых требуется уровень белка 25%. Использование ультрафилтрации, повышает использование молочного белка и увеличивает производство сыра примерно на 10%, поэтому этот процесс в настоящее время находит широкое применение [47, 49].

В настоящее время в России и за рубежом широкое распространение баромембранные процессы получили для очистки нефтесодержащих сточных вод [81, 94-104].

Развитию мембранной технологии в нашей стране посвятили немало трудов известные российские ученые Н.А. Платэ, Ю.И. Дытнерский, А.Г. Первов, Л.П. Перепечкин, Ф.Н. Карелин, Г.В. Терпугов, Г.Г. Каграманов, С.И. Лазарев и др.

Институтом ВНИПИчерметэнергоочистка была разработана технологическая схема промышленной установки по обезвреживанию эмульсионных сточных вод станом холодной прокатки методом ультрафильтрации.

Исследования проводили на трубчатых ультрафильтрах с использованием отечественных мембран различных марок: Ф-1 (с фторопластовыми мембранами на полипропиленовой подложке), Ф-2 (с фторопластовыми мембранами на картонной подложке), мембранах УАМ, при рабочем давлении 0,25-0,4 МПа, температуре эмульсии 20-50°С и концентрации эмульсии 0,5-30%. Содержание нефтепродуктов в очищенной воде составило 5-20 мг/л [101].

ОАО Тамбовский завод «Комсомолец» выпускает установки мембранного разделения марки УММ [102]. Установки предлагается применять для очистки мазутосодержащих сточных вод в железнодорожном хозяйстве (котельные, локомотивные и вагонные депо и др.). Производительность по фильтрату от 0,5 м<sup>3</sup>/ч до 4 м<sup>3</sup>/ч. Концентрация нефтепродуктов в исходной смеси до 1000 мг/л, в очищенной воде 0,05 мг/л.

Казанским ПО «Тасма» выпускаются ультрафильтры трубчатого типа БТУ-0,5/2 для отделения от жидкости частиц размером не менее 0,005 мкм с мембранами из ацетата целлюлозы, фторлона, полисульфонамида.

ООО «Баромембранные технологии» г. Владимир разработаны одно- и двухступенчатые установки ультрафильтрации на базе трубчатых ультрафильтров БТУ-0,5/2 [103]. Производительность установок по фильтрату от 0,5 м<sup>3</sup>/ч до 6 м<sup>3</sup>/ч. Остаточное содержание нефтепродуктов в фильтрате 2-0,05 мг/л. Рабочая температура разделяемой смеси до 50°С, рН=1-14, рабочее давление 0,3-0,4 МПа.

М. Cheryan, N. Rajagopalan [104] сообщают о сравнении разных видов очистных сооружений, используемых для очистки нефтесодержащих сточных вод

железнодорожных предприятий, по количеству затрат на очистку одного кубического метра сточных вод.

Использование гравитационного разделения и флотации растворенным воздухом обошлось в \$3,65. Стоимость очистки сточных вод на электрокоагуляторе CURE - \$2. При этом после электрокоагуляционной очистки получалось около 2% осадка от общего объема сточных вод. Так же была оценена очистка нефтесодержащих сточных вод с использованием полволоконных ультрафильтрационных модулей Romicon HF 32-5 и трубчатых ультрафильтрационных модулей Koch-HFM 276. Стоимость очистки на мембранных модулях \$1,03-\$1,56. Так же в работе приводятся сравнительные данные в модулях, электрокоагуляторе, флотаторе (табл. 1.) При этом первоначальное содержание нефтепродуктов 1г/л, ХПК-1,5 г/л, взвешенные вещества 0,1 г/л [104].

Таблица 1. 8 - Качество сточных вод после различных способов очистки

Показатели очищенной воды	Половолоконные мембранные модули	Трубчатые мембранные модули	Электрокоагуляция	Флотация
Нефтепродукты г/л	0,01	0,005	0,03	0,024
ХПК, г/л	0,75	0,375	0,780	0,742
Взвешенные вещества, г/л	<0,001	<0,001	0,03	0,049

Анализ данных, представленных в таблице 1.8 показывает, что баромембранные процессы позволяют получить более качественную очистку водомасляных эмульсий по сравнению с традиционными методами.

Баромембранное разделение осуществляется без фазовых превращений, и энергия расходуется в основном на создание давления исходного раствора, его перемещение в аппарате и продавливание через мембрану.

Другое преимущество баромембранного разделения—простота конструкции установок, которые включают в себя два основных элемента: насос для создания давления исходной жидкости и мембранный аппарат. Процесс разделения происходит при температуре окружающей среды, не требует применение

реагентов, сконцентрированные вещества легко утилизировать, очищенные воды или растворы можно использовать повторно, тем самым достигается экономия природных ресурсов и электроэнергии.

### 1.3 Основные положения теории массопереноса через мембрану

#### 1.3.1 Проницание и диффузия

Самым важным свойством мембран является их способность контролировать скорость проникновения различных веществ. Наиболее распространены две модели, используемые для описания механизма разделения (рис. 1.11) [35].

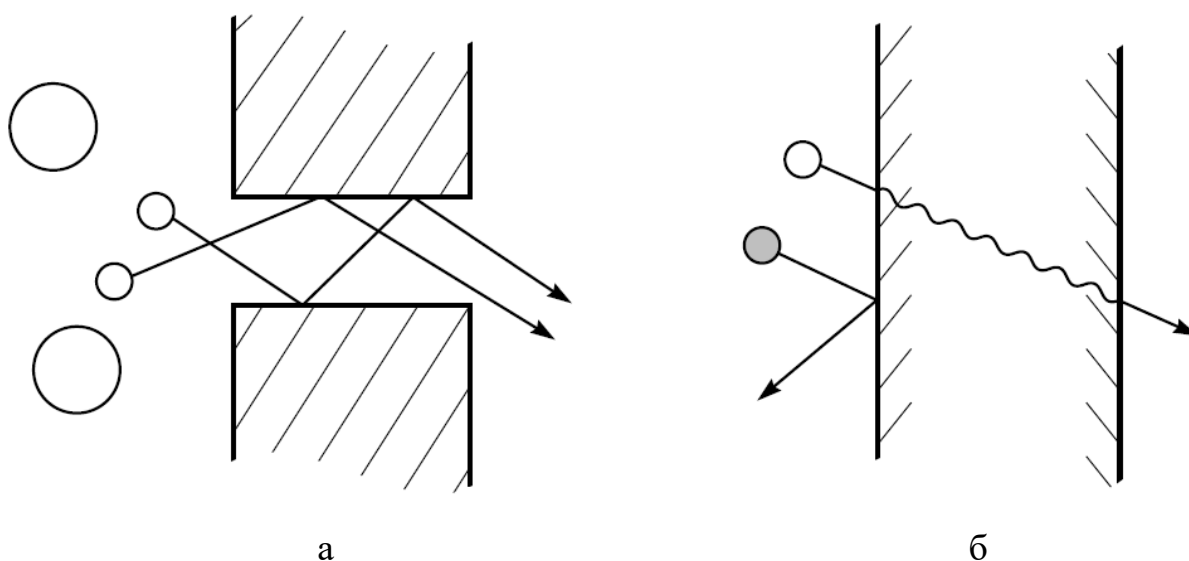


Рисунок 1.11 – Виды массопереноса через мембраны: а – проницание через поры постоянного диаметра (поток через поры); б – молекулярная диффузия через плотные поверхности

Первая - модель диффузии раствора (рис. 11, б), в которой проникающие вещества растворяются в материале мембраны, а затем диффундируют через мембрану вниз по градиенту концентрации. Проницаемые вещества разделяются



из-за различий в растворимости материалов в мембране и различий в скорости, с которой материалы диффундируют через мембрану.

Вторая модель — это модель порового потока (рис. 11, а), в которой проникающие вещества переносятся конвективным потоком под давлением через микропоры. Разделение происходит потому, что одно из проникающих веществ не проходит через поры мембраны, через которые проходят другие вещества.

Обе модели были предложены в девятнадцатом веке, но модель порового потока, поскольку она была хорошо объяснима с помощью физического опыта, была более популярной до середины 1940-х годов.

Однако в 1940-х годах модель диффузии из раствора использовалась для объяснения переноса газов через полимерные пленки. Такое использование модели диффузии раствора было относительно бесспорным. Но в случае с описанием механизма переноса в мембранах обратного осмоса в 1960-х начале 1970-х годов мнения ученых разделились [50–55]. К 1980 году сторонники модели диффузии раствора окончательно убедили своих оппонентов. Основа модели диффузии раствора через мембрану, — это процесс, посредством которого вещество переносится из одной части системы в другую за счет градиента концентрации.

Если в среде образуется градиент концентрации молекул пермеата, то чистый перенос будет происходить из области высокой концентрации к области низкой концентрации. Эта теория была впервые доказана Фиком теоретически и экспериментально в 1855 г. [56], которая теперь называется законом диффузии Фика

$$J_i = -D_i \frac{dc_i}{dx}. \quad (1.1)$$

Знак минус показывает, что диффузия направлена вниз по градиенту концентрации. В практических процессах разделения, контролируемых диффузией, потоки через мембрану достигаются за счет очень тонких мембран и создания больших градиентов концентрации в мембране.

Конвективный поток, происходящий под действием давления, является основой модели порового потока, чаще всего используется для описания потока в капиллярной или пористой среде. Основным уравнением, описывающим этот тип переноса, является закон Дарси, который можно записать как [30, 61]

$$J_i = -K \cdot \frac{1}{\mu_i} \frac{dp}{dx}. \quad (1.2)$$

Из закона Дарси следует, что сопротивление потоку обусловлено силами вязкости среды, а проницаемость зависит от свойства пористой структуры мембраны. Такое определение проницаемости необходимо, чтобы подчеркнуть различие между свойствами жидкости и свойствами пористой структуры в общем коэффициенте потока.

Различие между механизмами диффузии раствора и течения через поры заключается в относительном размере и постоянстве пор. Для мембран, в которых перенос лучше всего описывается моделью диффузии раствора и законом Фика, элементы свободного объема (поры) в мембране представляют собой крошечные промежутки между полимерными цепями, вызванные тепловым движением молекул полимера. Эти объемные элементы появляются и исчезают примерно в том же масштабе времени, что и движения проникающих веществ через мембрану.

С другой стороны, для мембраны, в которой перенос лучше всего описывается моделью порового потока и законом Дарси, элементы свободного объема (поры) относительно велики и фиксированы, не колеблются в положении или объеме во временной шкале проницаемости.

Чем больше отдельные поры, тем более вероятно, что они будут существовать достаточно долго, чтобы обеспечить характеристики потока в мембране.

Как показывает практика, переход между диффузией раствора и конвективным потоком находится в диапазоне диаметров пор 0,0005 – 0,001 мкм (5 – 10Å) [35].

Средний диаметр пор в мембране трудно измерить напрямую, и его часто приходится определять по размеру молекул, проникающих через мембрану, или с помощью других косвенных методов [37].

В результате накопленного практического опыта, мембраны можно разделить на три основные группы:

- ультрафильтрация, микрофильтрация и микропористые газоразделительные мембраны Кнудсена, в которых перенос происходит за счет конвективного потока с размерами пор 0,002 – 1 мкм;

- мембраны обратного осмоса, первапарации и полимерные газоразделительные мембраны, которые имеют плотный полимерный слой без видимых пор, перенос через них лучше всего описывается моделью диффузии раствора с размерами пор 0,0001 – 0,0008 мкм.

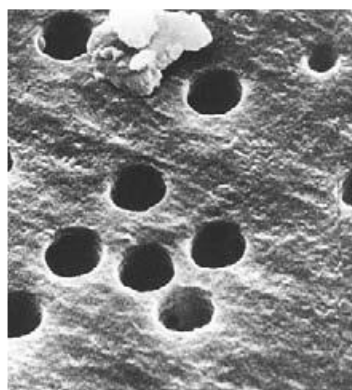
- нанофильтрационные мембраны содержат поры диаметром 0,0005-0,001 мкм и занимают промежуточное положение между действительно микропористыми и действительно диффузионными мембранами.

Исследование в данной диссертационной работе направлено на совершенствование научно-методологических подходов описания процессов ультрафильтрации жидких сред.

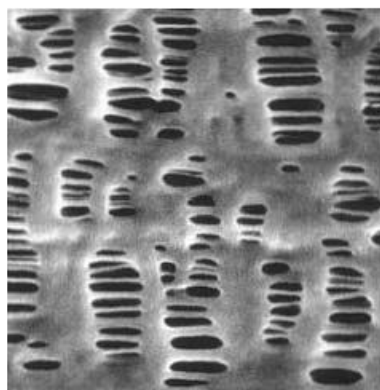
До настоящего времени, не было разработано единой, всеми принятой теории для описания массопереноса растворителя в ультрапористых и микропористых мембранах. Рисунок 1.12 иллюстрирует часть проблемы, а именно чрезвычайно неоднородную природу таких мембран [35].

Все мембраны, показанные на этом рисунке, предназначены для разделения веществ, имеющие примерно одинаковые размеры молекул, но их пористая структура и механизм разделения существенно различаются.

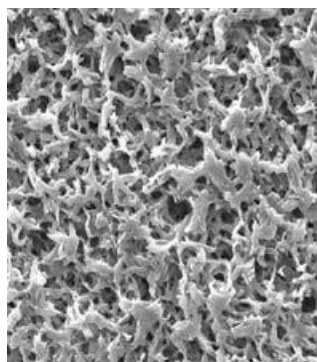
Трековая мембрана (рис. 1.12, а) и асимметричная мембрана Леба – Сурираджана (рис. 1.12, б) разделяют частицы путем молекулярного просеивания.



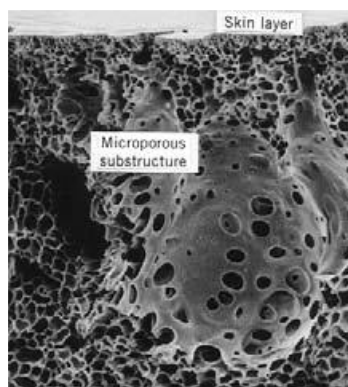
а



б



в



г

Рисунок 1.12 - Электронные микрофотографии четырех микропористых мембран, имеющих примерно одинаковое удерживание частиц: а - нуклеопорная (поликарбонатная) трековая мембрана; б - мембрана фирмы Celgard (полиэтилен) вспененная пленочная мембрана; в - мембрана Millipore для разделения фаз из ацетата целлюлозы / нитрата целлюлозы, полученная путем впитывания водяного пара; г - анизотропная полисульфоная мембрана, полученная методом фазового разделения Леба-Сурираджана

Мембрана из ацетата целлюлозы / нитрата целлюлозы (рис. 1.12, в) представляет собой объемный фильтр, который захватывает частицы внутри мембраны путем адсорбции. Вспененная пленочная мембрана (рис. 1.12, б) разделяет частицы обоими методами.

Материалы, из которых изготовлены эти мембраны, также различаются: от полиэтилена и полисульфона, гидрофобных материалов с низкой поверхностной энергией, до ацетата целлюлозы, гидрофильного материала, который часто имеет заряженные поверхностные группы.

Параметры, по которым можно охарактеризовать сложность структуры ультрапористых мембран, также несовершенны. Наиболее широко используются три параметра: извилистость пор, пористость, средний диаметр пор (рис. 1.13 а, б) [30].

Типичные ультрапористые мембраны имеют среднюю пористость в диапазоне 0,3–0,7. Это число может быть легко получено путем взвешивания мембраны до и после заполнения пор инертной жидкостью. Однако, полученная таким образом средняя пористость не совсем точно отражает действительность. Например, анизотропные мембраны, Леба – Сурираджана (1.12, г), часто имеют среднюю пористость 0,7–0,8, но пористость активного слоя, который выполняет фактическое разделение, может быть всего лишь 0,05 [30].

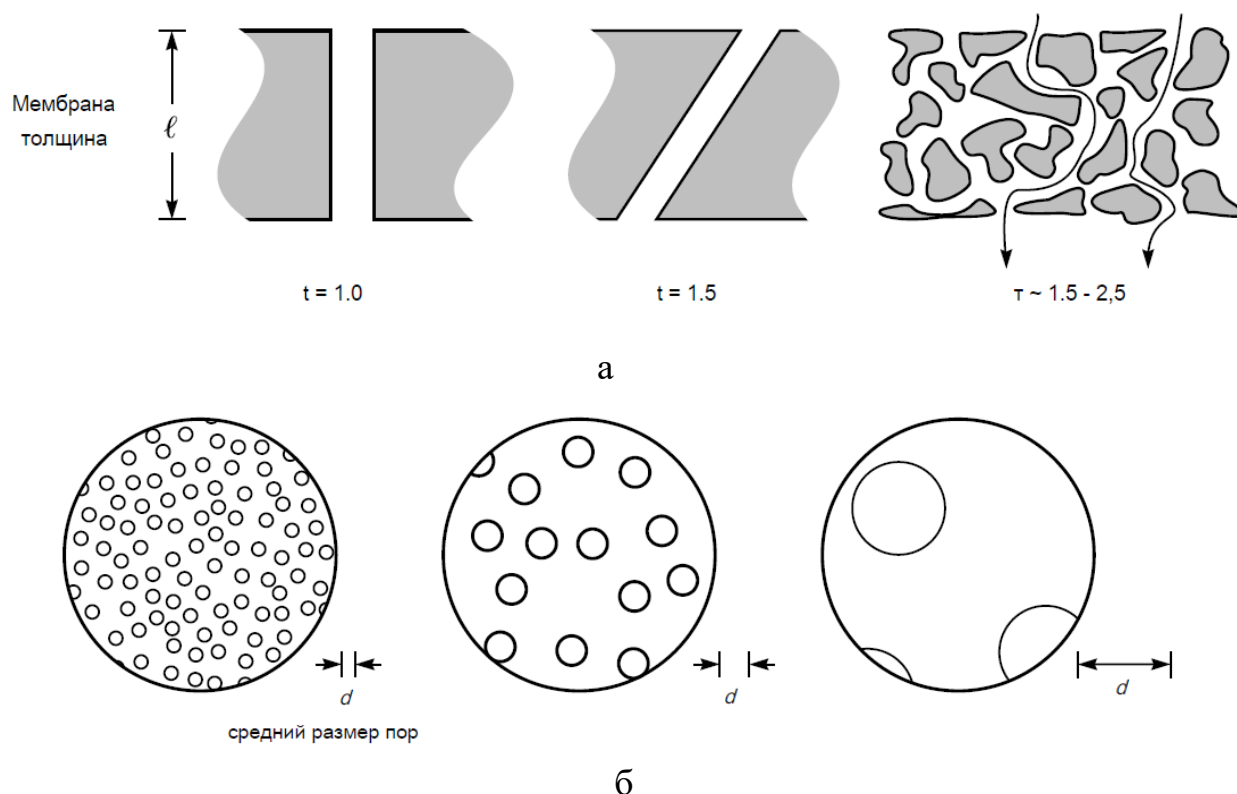


Рисунок 1.13 – Характеристики ультрапористых мембран: а – поперечное сечение мембран разной извилистости ( $t$ ); б - виды поверхности пористых мембран одинаковой пористости ( $\varepsilon$ ), но с разным средним диаметром пор ( $d$ )

Извилистость мембраны отражает длину средней поры по сравнению с толщиной мембраны. Простые цилиндрические поры, расположенные под

прямым углом к поверхности мембраны, имеют извилистость, равную единице, то есть средняя длина поры равна толщине мембраны.

В этом случае для определения скорости потока через мембрану можно непосредственно использовать уравнение Хагена-Пуазейля [61]

$$J_i = \frac{n_p \cdot \pi \cdot r^4}{8 \cdot \mu_i} \frac{dp}{dx}. \quad (1.3)$$

В уравнении (1.3) в качестве свойств пористой структуры можно выделить пористость мембраны

$$\varepsilon = n \cdot \pi \cdot r^2. \quad (1.4)$$

Тогда проницаемость Дарси, определяющая свойство пор мембраны запишется в виде

$$K = \frac{\varepsilon \cdot r^2}{8}. \quad (1.5)$$

Реально поры проходят через мембрану более извилистым путем, поэтому извилистость находится в диапазоне 1,5–2,5 (рис. 1.13, а).

Козени разработал гидродинамическое уравнение для случая проникания через мембрану с порами неправильной формы [61], а Карман дополнил его исследованиями константы, определяющей свойство пористой структуры [62]. В результате появилось уравнение, которое известно как уравнение Козени-Кармана

$$J_i = \frac{\varepsilon^3}{K' \cdot (1 - \varepsilon)^2 \cdot S_0^2 \cdot \mu_i} \frac{dp}{dx}. \quad (1.6)$$

Уравнение (1.6) широко используется для анализа фильтрации через уплотненные среды, например, мембран из прессованного порошка.

Сопоставляя уравнение (1.6) и (1.2) проницаемость Дарси определится

$$K = \frac{\varepsilon^3}{K' \cdot (1 - \varepsilon)^2 \cdot S_0^2}. \quad (1.7)$$

Наиболее важным свойством, характеризующим ультрапористую мембрану, является диаметр пор  $d$ . Большинство мембран фактически содержат

поры разных размеров, поэтому в характеристике указывают их среднее значение. Кроме этого, диаметр поры при ультрафильтрации может определяться по самой большой частице, способной проникнуть через мембрану. Однако, этот номинальный диаметр пор может быть в 5-10 раз меньше, чем кажущийся диаметр пор, основанный на прямом микроскопическом исследовании мембраны [30].

Мембраны для ультрафильтрации, используемые для фильтрации твердых частиц из жидкостей, делятся на две общие категории, показанные на рисунке 1.14.

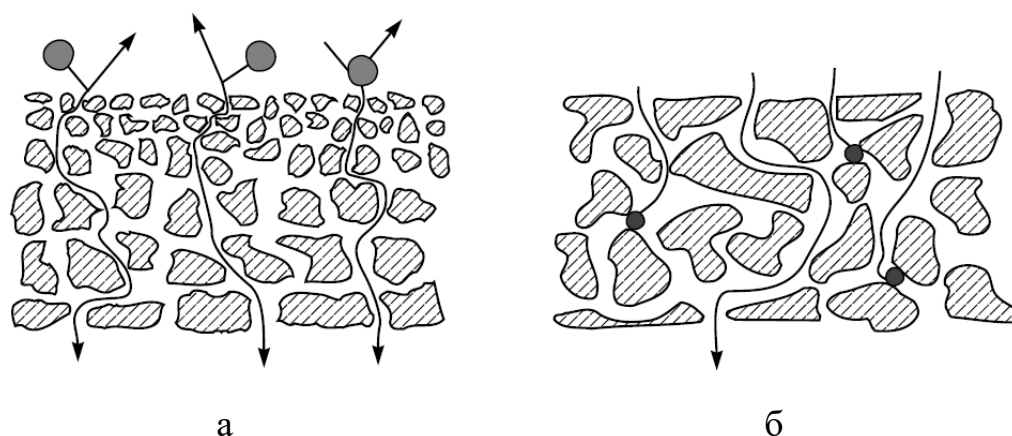


Рисунок 1.14 – Механизм разделения частиц при ультрафильтрации: а – фильтрация через сетку; б – объемная фильтрация

Первая категория (рис. 1.14, а) – это поверхностный или сетчатый фильтр. Такие мембраны содержат поверхностные поры меньшего размера, чем частицы, которые необходимо удалить. Частицы, которые содержатся в проникающей жидкости накапливаются на поверхности мембраны. Эти мембраны обычно анизотропны, с относительно мелкопористым поверхностным слоем, расположенном на более открытой микропористой подложке. Частицы, размер которых крупнее диаметра пор не могут проходить через них и остаются на поверхности. Большинство ультрафильтрационных мембран представляют собой сетчатые фильтры.

Вторая категория микропористых мембран — это объемный фильтр (1.14, б), который улавливает частицы, посредством задержания внутри мембраны. Средний диаметр пор объемного фильтра часто в 10 раз превышает диаметр

самой маленькой частицы, способной проникать через мембрану. Некоторые частицы захватываются небольшими сужениями внутри мембраны, другие - адсорбцией, поскольку они проникают через мембрану извилистым путем. Такие фильтры обычно изотропны, с аналогичной структурой пор по всей мембране. Большинство мембран для микрофильтрации — это объемные фильтры.

Механизм фильтрации частиц сетчатыми фильтрами был предметом многих исследований, поскольку его относительно легко описать математически. Bungau опубликовал обзор таких исследований в своей работе [57]. Ферри [58] был первым, кто смоделировал процесс удержания частиц сетчатым ультрафильтром. В его модели поры представлялись круглыми капиллярами с радиусом  $r$ , большим по сравнению с радиусом молекулы растворителя и вся площадь пор доступная для массопереноса растворителя  $A_0$  определяется по выражению

$$A_0 = \pi \cdot r^2. \quad (1.8)$$

Площадь пор доступных для проникновения растворенного вещества  $A$ , с радиусом частицы  $a$ , определяется из пропорции

$$\frac{A}{A_0} = \frac{\pi \cdot (r - a)^2}{\pi \cdot r^2}. \quad (1.9)$$

Позже Ренкин [59] показал, что уравнение (1.9) необходимо модифицировать, чтобы учесть параболический профиль скорости жидкости при ее прохождении через пору. В результате было получено выражение для определения селективности мембраны

$$\varphi = [1 - 2(1 - \frac{a}{r})^2 + (1 - \frac{a}{r})^4] \cdot 100\%. \quad (1.10)$$

Уравнение Ферри-Ренкина можно использовать для оценки размера пор ультрафильтрационных мембран на основе задержания мембраной растворенного вещества известного радиуса.



### 1.3.2 Концентрационная поляризация и загрязнение мембраны

Ключевым фактором, определяющим эффективность ультрафильтрационных мембран, является концентрационная поляризация (КП), которая вызывает загрязнение мембраны из-за осаждения удерживаемого коллоидного и макромолекулярного материала на поверхности мембраны [60, 63–67].

В процессах мембранного разделения смеси газов или жидкости контактирует с входной стороной мембраны, а пермеат, обогащенный одним из компонентов смеси, отводится с выходной стороны мембраны. Поскольку компоненты исходной смеси проникают с разной скоростью, градиенты концентрации образуются в жидкостях с обеих сторон мембраны. Это явление называется концентрационной поляризацией.

Слой растворенного вещества, непосредственно примыкающий к поверхности мембраны, становится обогащенным и обедняется этим компонентом на стороне проникающего вещества. Эквивалентные градиенты образуются и для раствора. Концентрационная поляризация уменьшает разницу концентраций проникающего компонента на мембране, тем самым снижая его поток и селективность мембраны.

Для описания эффекта концентрационной поляризации используются два подхода.

Первый берет свое начало в анализе параметров, используемых для решения задач теплопередачи. В этом подходе сопротивление проникновению через мембрану и сопротивление в жидких слоях, прилегающих к мембране, рассматриваются как последовательные сопротивления [74-78]. При этом не важно знать значения толщины различных слоев и механизм массопереноса.

Используя эту модель и предположение о наличии концентрационной поляризации только с активной стороны мембраны, суммарный поток  $J_i$  через

сопротивления пограничного слоя и самой мембраны можно записать в виде выражения

$$J_i = k \cdot (C_{ib} - C_{ip}). \quad (1.11)$$

Поток через пограничный слой равен также  $J_{ibl}$  и может быть записан выражением

$$J_{ibl} = k_{bl} \cdot (C_{ib} - C_{i0}). \quad (1.12)$$

Поток через мембрану можно записать в виде

$$J_{im} = k_m \cdot (C_{i0} - C_{ip}). \quad (1.13)$$

Поскольку общее падение концентрации  $i$  компонента представляет собой сумму падений концентрации в пограничном слое и мембране, самым простым описанием является модель последовательных сопротивлений, которая с учетом уравнений (1.11–1.13) примет вид [35]

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{k_{bl}} + \frac{1}{k_m} \quad \text{или} \quad R_{\Sigma} = R_{bl} + R_m. \quad (1.14)$$

Когда коэффициент массопереноса в слое жидкости  $k_{bl}$  велик, сопротивление  $R_{bl}$  пограничного слоя мало, и общее сопротивление определяется только мембраной  $R_m$ . Когда коэффициент массопереноса в слое жидкости мал, член сопротивления  $R_{bl}$  увеличивается и составляет значительную часть общего сопротивления проницанию.

Таким образом, коэффициент массопереноса в пограничном слое является арифметическим средним и используется для корректировки скорости проникновения через мембрану с учетом эффекта концентрационной поляризации. При этом о причинах концентрационной поляризации можно ничего не знать.

Коэффициент массопереноса в пограничном слое, как известно из экспериментов, зависит от многих свойств системы и его можно выразить как эмпирическую зависимость типа [35]

$$k_{bl} = \text{constant } u^{\alpha} h^{\beta} D^{\gamma} T^{\delta}. \quad (1.15)$$

Полученные таким образом эмпирические корреляции массопереноса могут быть использованы для оценки производительности нового мембранного устройства путем экстраполяции существующего массива экспериментальных данных [74–77]. Однако эти корреляции имеют ограниченный диапазон применимости и не могут использоваться для получения априорных оценок величины концентрационной поляризации.

Этот подход также не позволяет понять зависимость концентрационной поляризации от свойств мембраны. Более подробное описание массопереноса на основании модели сопротивлений дано в монографии Касслера [78].

Второй подход к описанию концентрационной поляризации, основан на моделировании явления образования тонкого буферного слоя неподвижной жидкости толщиной  $\delta$  между поверхностью мембраны и хорошо перемешиваемым основным потоком – пленочная модель (рис. 1.15) [35, 60, 67].

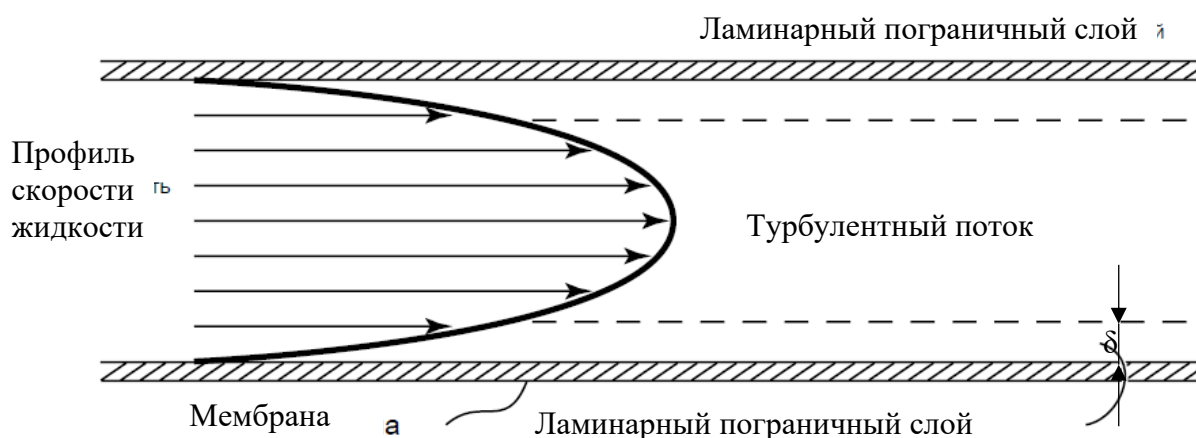


Рисунок 1.15 - Профиль скорости жидкости, протекающей через канал мембранного модуля.

Средняя скорость жидкости, текущей по каналу, обычно составляет порядка 1–5 м/с. Эта скорость намного выше, чем средняя скорость жидкости, текущей под прямым углом через мембрану, которая обычно составляет 10–20 мкм/с.

Скорость жидкости у поверхности мембраны вследствие трения снижается практически до нуля, а к оси потока увеличивается до максимума.

Таким образом, скорость потока жидкости в середине канала высока, поток там часто бывает турбулентным, и жидкость хорошо перемешивается. Скорость в пограничном слое рядом с мембраной намного ниже, поток ламинарный, а перемешивание происходит за счет диффузии. Предполагается, что градиенты концентрации, обусловленные концентрационной поляризацией, ограничены пограничным слоем.

В мембранном процессе, один компонент обогащается на поверхности мембраны, тогда в следствие баланса масс второй компонент обедняется. Обычно эффекты концентрационной поляризации описываются с учетом градиента концентрации второстепенного компонента.

На рисунке 1.16 показана последовательность образования концентрационной поляризации (КП).

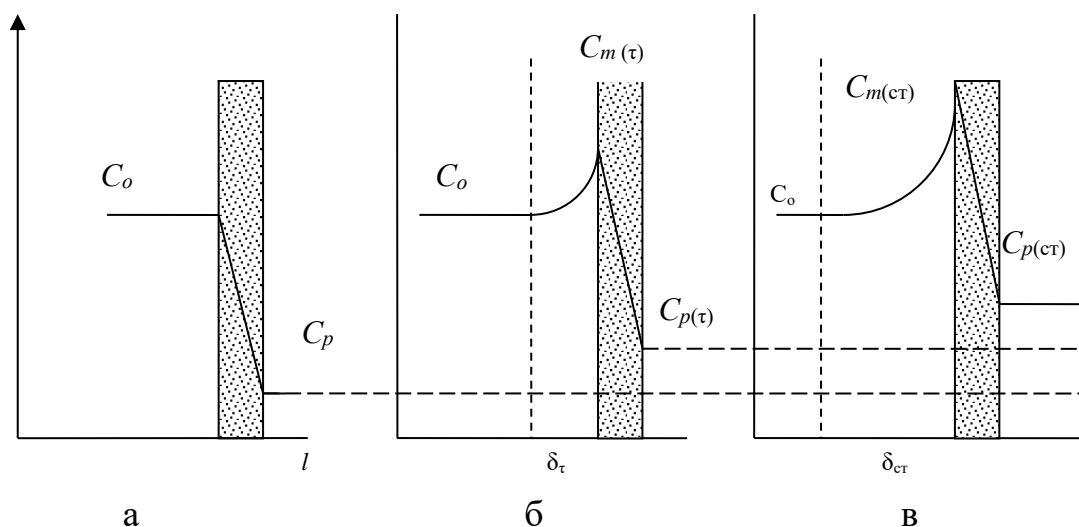


Рисунок 1.16 - Соотношения между концентрациями исходного раствора  $C_0$  и пермеата  $C_p$  в условиях:

а – отсутствия КП; б – промежуточного состояния КП ( $\tau$ ); в – стационарного состояния КП (ст)

В начальный момент времени ( $\tau = 0$ ) концентрация пермеата соответствует наблюдаемой задерживающей способности мембраны [79]:

$$\varphi = \frac{C_0 - C_p}{C_0}; \quad (1.16)$$

$$C_p = C_0(1 - \varphi). \quad (1.17)$$

В промежуток времени  $\tau$  концентрационная поляризация в пограничном слое образуется подслоем толщиной  $\delta_\tau$  с концентрацией на мембране  $C_m(\tau)$ , и теперь при  $\varphi = \text{const}$  концентрация пермеата  $C_p(\tau) > C_p$ . Спустя некоторое время наступит стационарное для данных условий состояние, когда  $C_{m(\text{ст})} > C_m(\tau) > C_0$  и  $C_{p(\text{ст})} > C_p(\tau) > C_p$ , а  $\delta_{\text{ст}} > \delta_\tau$ .

В процессе мембранного разделения анализ пермеата показывает, что наблюдаемая задерживающая способность мембраны заметно меньше, чем истинная, так как [60, 71, 79, 80, 81]

$$\varphi_{\text{набл}} = \frac{C_0 - C_p}{C_0} < \frac{C_m - C_p}{C_m} = \varphi_{\text{ист}}. \quad (1.18)$$

Итак, в условиях стационарности слева от мембраны существует два потока – конвективный к мембране  $J_V \cdot C$  и диффузионный от мембраны  $D \cdot dc/dx$  (рис.1.17) [35, 60, 79, 80, 81, 82].

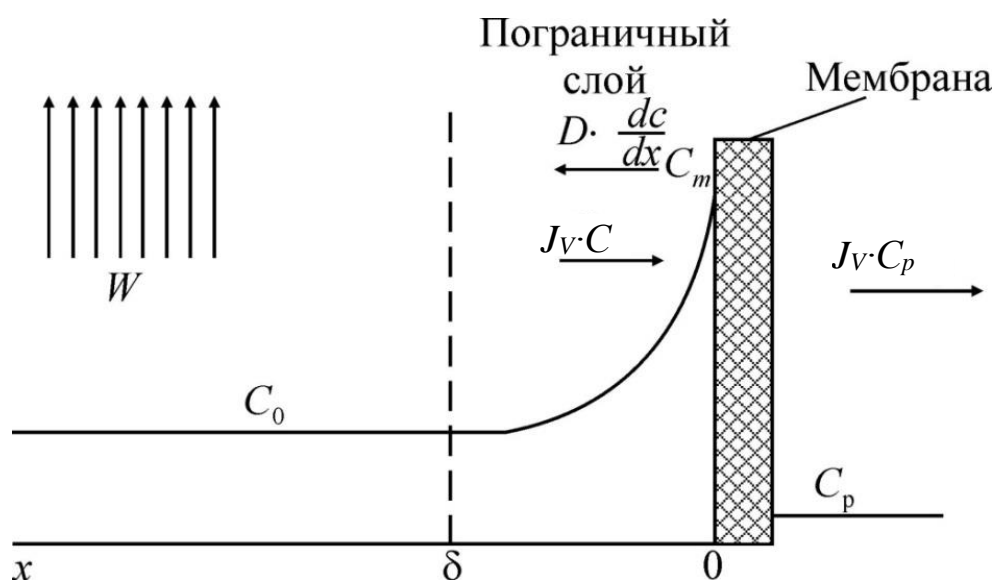


Рисунок 1.18 – Градиенты концентрации и направления потоков вблизи поверхности мембраны в стационарном состоянии

Таким образом, исходя из простого баланса масс, массоперенос в любой точке пограничного слоя можно описать уравнением [35, 60, 71, 79, 80, 81]

$$J_v \cdot C_i - D \frac{dC_i}{dx} = J_v \cdot C_{ip}. \quad (1.19)$$

Уравнение баланса массы (1.19) может быть проинтегрировано по толщине пограничного слоя, и в результате получается хорошо известное уравнение КП, впервые полученное Брайаном [82] для обратного осмоса:

$$\frac{C_{i0} - C_{ip}}{C_{ib} - C_{ip}} = \exp\left(\frac{J_v \cdot \delta}{D_i}\right). \quad (1.20)$$

В альтернативу форме уравнения (1.20) концентрации заменяются на коэффициенты обогащения  $E$  в пограничном слое и без него  $E_0$

$$E = \frac{C_{ip}}{C_{ib}}; \quad E_0 = \frac{C_{ip}}{C_{i0}}. \quad (1.21)$$

Тогда уравнение (1.20) можно записать в виде

$$\frac{1/E_0 - 1}{1/E - 1} = \exp\left(\frac{J_v \cdot \delta}{D_i}\right). \quad (1.22)$$

Отношение  $E/E_0$  называю модулем КП или в единицах концентрации  $C_{i0}/C_{ib}$ . Из уравнений (1.21) и (1.22) получается выражение для определения модуля КП

$$\frac{C_{i0}}{C_{ib}} = \frac{\exp\left(\frac{J_v \cdot \delta}{D_i}\right)}{1 + E_0 \cdot [\exp\left(\frac{J_v \cdot \delta}{D_i}\right) - 1]}. \quad (1.23)$$

Уравнение (1.23) показывает факторы определяющие КП, а именно величина пограничного слоя  $\delta$ , коэффициент задержания (обогащения)  $E_0$ , объемный поток через мембрану  $J_v$ , и коэффициент диффузии растворенного вещества в пограничном слое жидкости  $D_i$ . Влияние изменения каждого из этих параметров на градиенты концентрации, образующиеся в пограничном слое мембраны графически проиллюстрированы на рисунке 1.19 [35].

Наиболее простой способ минимизировать КП в процессах ультрафильтрации - уменьшить толщину пограничного слоя за счет увеличения турбулентного перемешивания на поверхности мембраны. Для этого достаточно увеличить скорость потока жидкости относительно поверхности мембраны.

Высокая турбулентность уменьшает величину пограничного слоя  $\delta$  и уменьшает КП

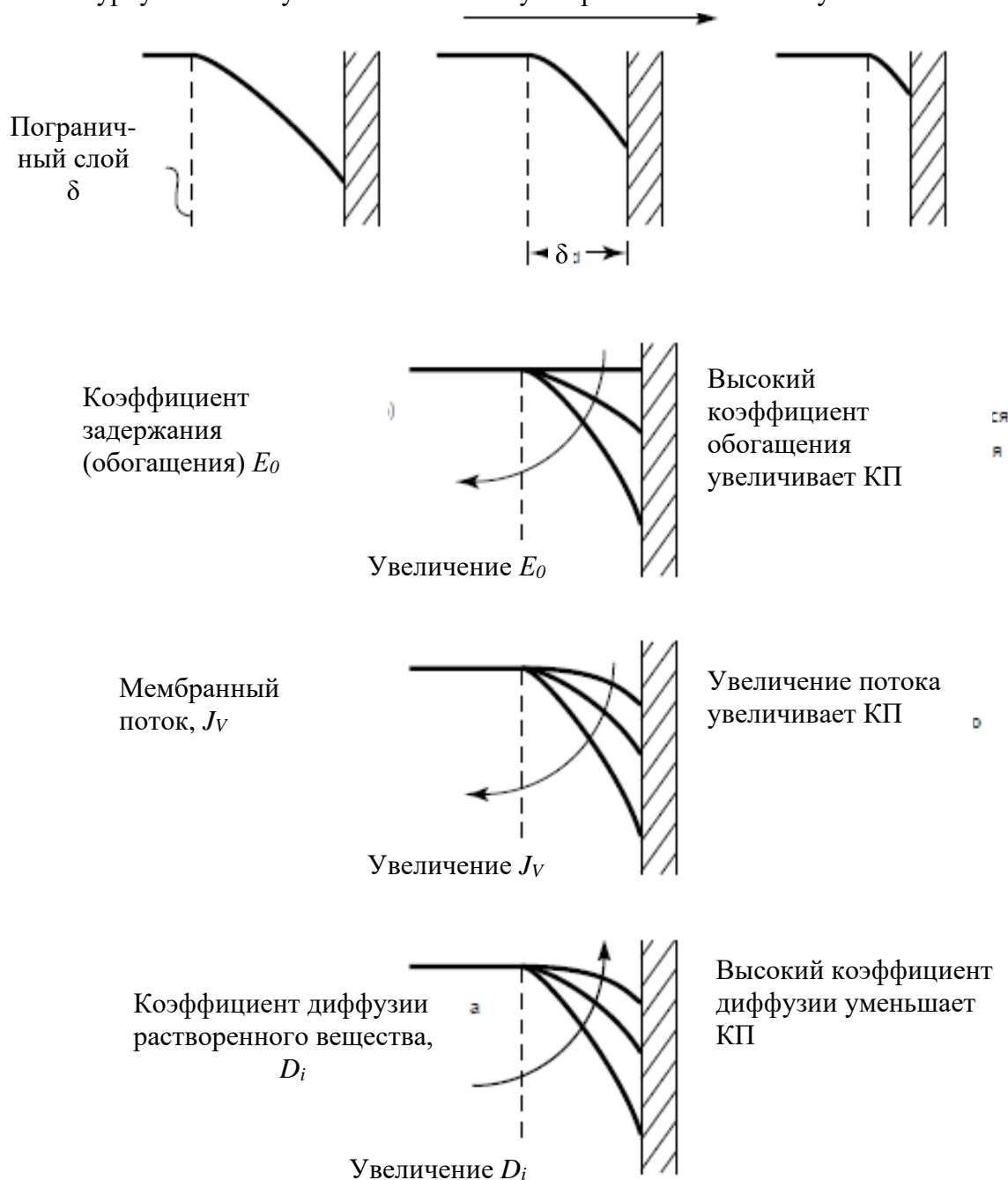


Рисунок 1.19 – Влияние различных факторов на изменение КП [35]

Другой метод уменьшения КП— это импульсный поток питающей жидкости через мембранный модуль [83]. Однако, потребление энергии насосами и возникающие перепады давления накладывают практический предел турбулентности, которая может быть достигнута в мембранном модуле.

Указанные на рисунке 1.19 факторы необходимо учитывать при выборе материала мембраны и режимов ведения процесса разделения.

При разделении относительно чистой воды ультрафильтрационной мембраной поток пермеата может составлять более  $0,5 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{час}$ . В случае ультрафильтрации растворов высокомолекулярных соединений (ВМС), процесс разделения осложняется тем, что при определенной концентрации задержанного вещества начинается межмолекулярное ассоциирование ВМС с образованием пространственной сетки. Это состояние вещества называется гелем, а явление гелевой поляризации (ГП). ГП возникает за счет уменьшения гидратных оболочек функциональных групп молекул ВМС и реализации водородных связей между молекулярными цепями. Поток пермеата может быстро уменьшиться до  $0,05 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$ .

Для растворов ВМС существует характеристическая концентрация гелеобразования –  $C_g$ , эта система имеет определенную плотность и вязкость, и другие параметры [35, 60, 71, 79, 80, 81].

На рисунке 1.20 представлена ситуационная схема на мембране в условиях сформированного слоя геля.

Этот слой геля образует вторичный барьер для потока через мембрану, как показано на рисунке 1.20.



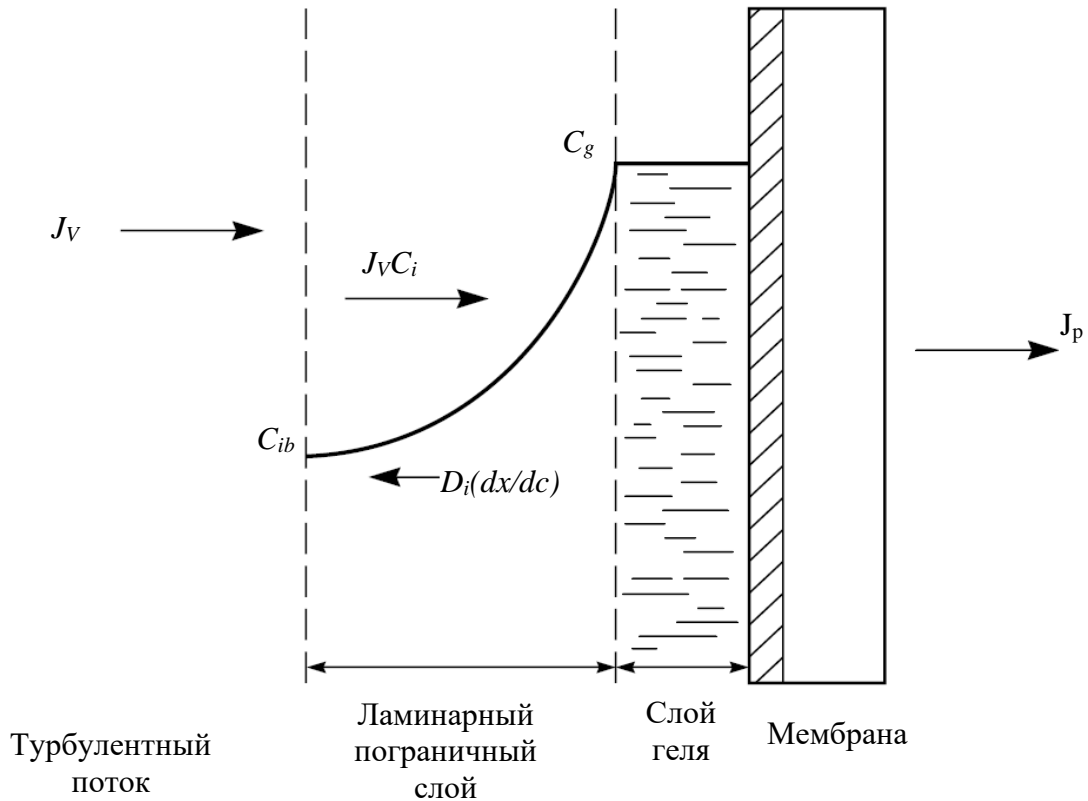


Рисунок 1.20 - Иллюстрация образования гелевого слоя коллоидного материала на поверхности ультрафильтрационной мембраны вследствие концентрационной поляризации

Формирование гелевого слоя легко описывается математически. В любой точке пограничного слоя, показанного на рисунке 1.20, конвективный поток растворенного вещества к поверхности мембраны определяется объемным потоком  $J_v$  раствора через мембрану, умноженного на концентрацию растворенного вещества  $C_i$ . В устойчивом состоянии этот конвективный поток внутри ламинарного пограничного слоя уравновешивается диффузионным потоком удерживаемого растворенного вещества в противоположном направлении. Этот баланс выражается уравнением [35, 60, 71, 79, 80, 81]

$$J_v \cdot C_i = D \frac{dC_i}{dx}. \quad (1.24)$$

Интегрирование уравнения (1.24) по толщине пограничного слоя дает выражение

$$\frac{C_g}{C_{ib}} = \exp\left(\frac{J_v \cdot \delta}{D_i}\right). \quad (1.25)$$

Анализ уравнения (1.25) показывает, что объемный поток  $J_v$  через мембрану становится фиксированным и совершенно не зависит от внутренней проницаемости мембраны. На практике мембрана с более высокой внутренней проницаемостью вызывает только более толстый слой геля, который формируется на ее поверхности. Это снижает поток через мембрану до тех пор, пока скорость, с которой растворенные вещества перемещаются к поверхности мембраны, и скорость, с которой они диффундируют в ядро потока, снова не уравновешиваются. Образование гелевого слоя коллоидного материала на поверхности ультрафильтрационной мембраны приводит к ограничению или плато потока пермеата, который не может быть превышен в любых конкретных рабочих условиях.

Большое значение на образование слоя геля оказывает рабочее давление над мембраной (рис.1.21) [35].

Из графиков на рисунке 1.21 видно, что при очень низком давлении  $P_1$ , поток пермеата  $J_p$  небольшой, поэтому влияние концентрационной поляризации невелико, и на поверхности мембраны не образуется слой геля. Производительность мембраны близка к производительности по дистиллированной воде при том же давлении.

По мере увеличения приложенного давления давлению  $P_2$ , более высокий поток вызывает повышенную КП. Если давление увеличивается до  $P_3$ , влияние КП увеличивается и происходит удержание растворенных веществ на поверхности мембраны до достижения концентрации геля. Гель образует вторичный барьерный слой.

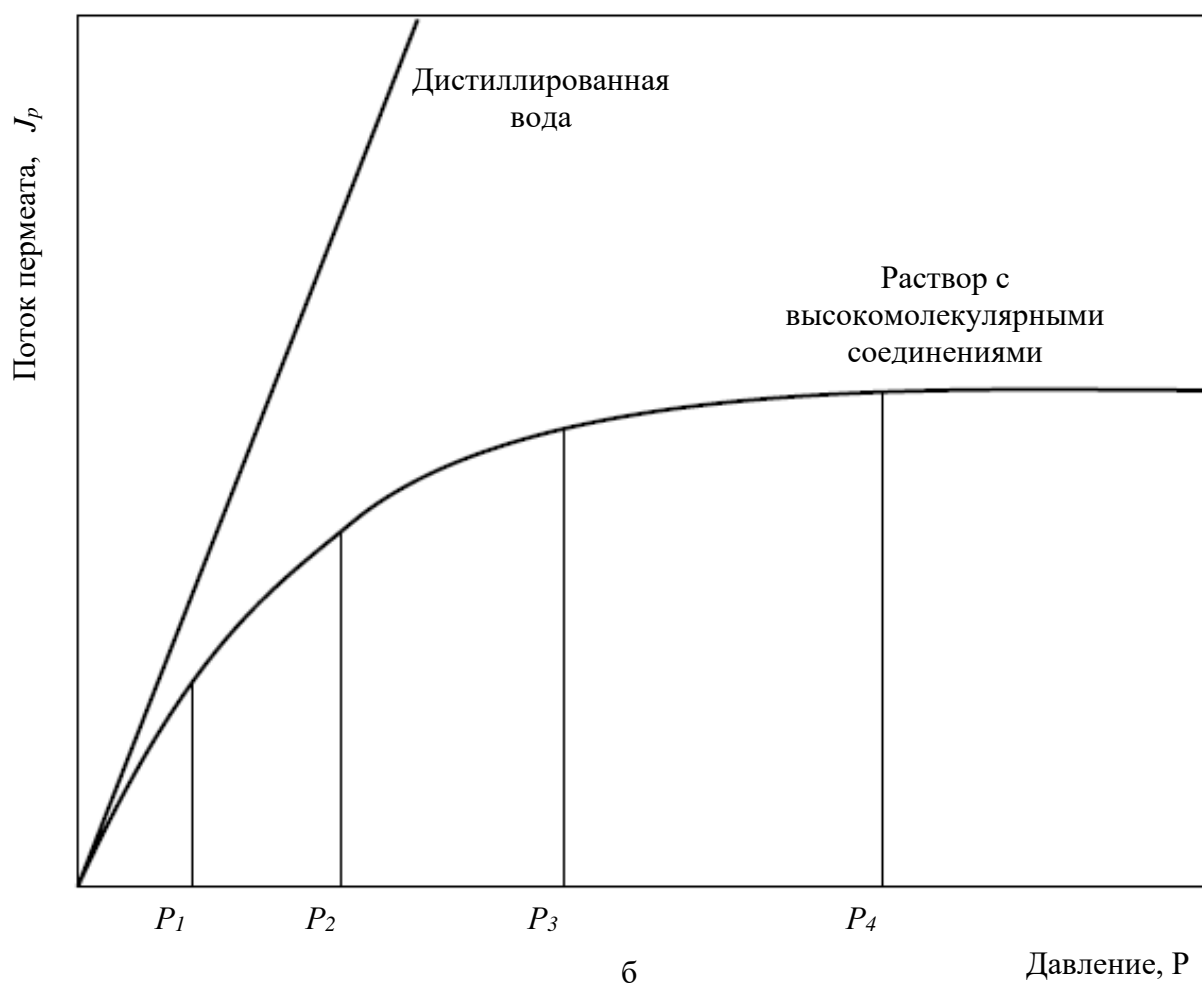
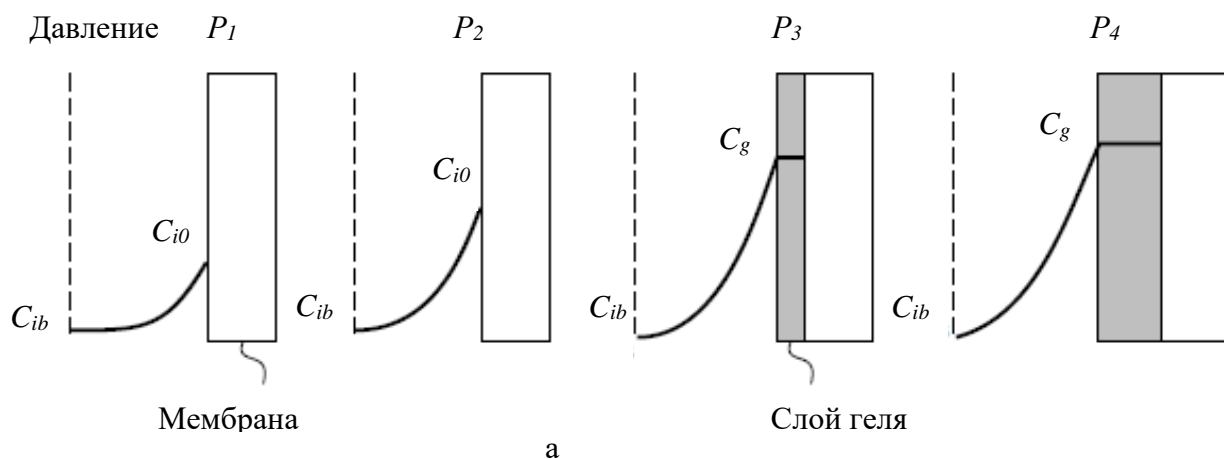


Рисунок 1.21 – Влияние давления на поток пермеата ультрафильтрационной мембраны: а - образование вторичного гелевого слоя; б – образование плато вследствие уплотнения гелевого слоя под действием давления.

На рост гелевого слоя существенное влияние оказывает, и концентрация растворенных веществ (рис. 1.22).

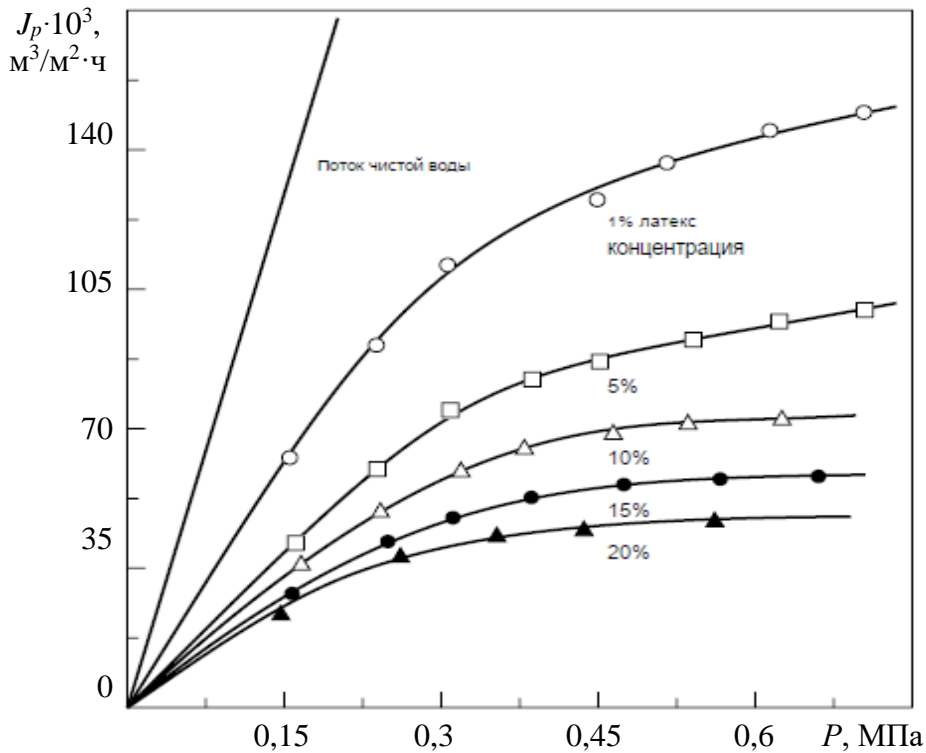


Рисунок 1.22 - Влияние давления на мембранный поток для латексных растворов стирол-бутадиенового полимера разной концентрации в высокотурбулентной тонкоканальной испытательной ячейке [84]

Мембраны для ультрафильтрации лучше всего работают при давлениях между  $P_2$  и  $P_3$ , при которых слой геля тонкий. Работа при высоких давлениях, таких как  $P_4$  приводит к образованию плотных слоев геля, которые со временем могут привести к засорению мембраны.

На рисунке 1.22 представлена серия экспериментальных результатов, полученных с растворами латекса, иллюстрирующих влияние концентрации и давления на поток пермеата [84].

Точка, в которой поток пермеата достигает значения плато, зависит от концентрации латекса в растворе: чем более концентрированный раствор, тем быстрее выход на плато. Точное соотношение между максимально возможным потоком и концентрацией растворенного вещества может быть получено путем преобразования уравнения (1.25) к виду [35]

$$J_{V \max} = -\frac{D}{\delta} (\ln C_{ib} - \ln C_g). \quad (1.26)$$

Самый действенный метод уменьшения влияние гелевого слоя, также как и в случае с КП – это увеличение гидродинамики входного потока (рис.1.23) [84].

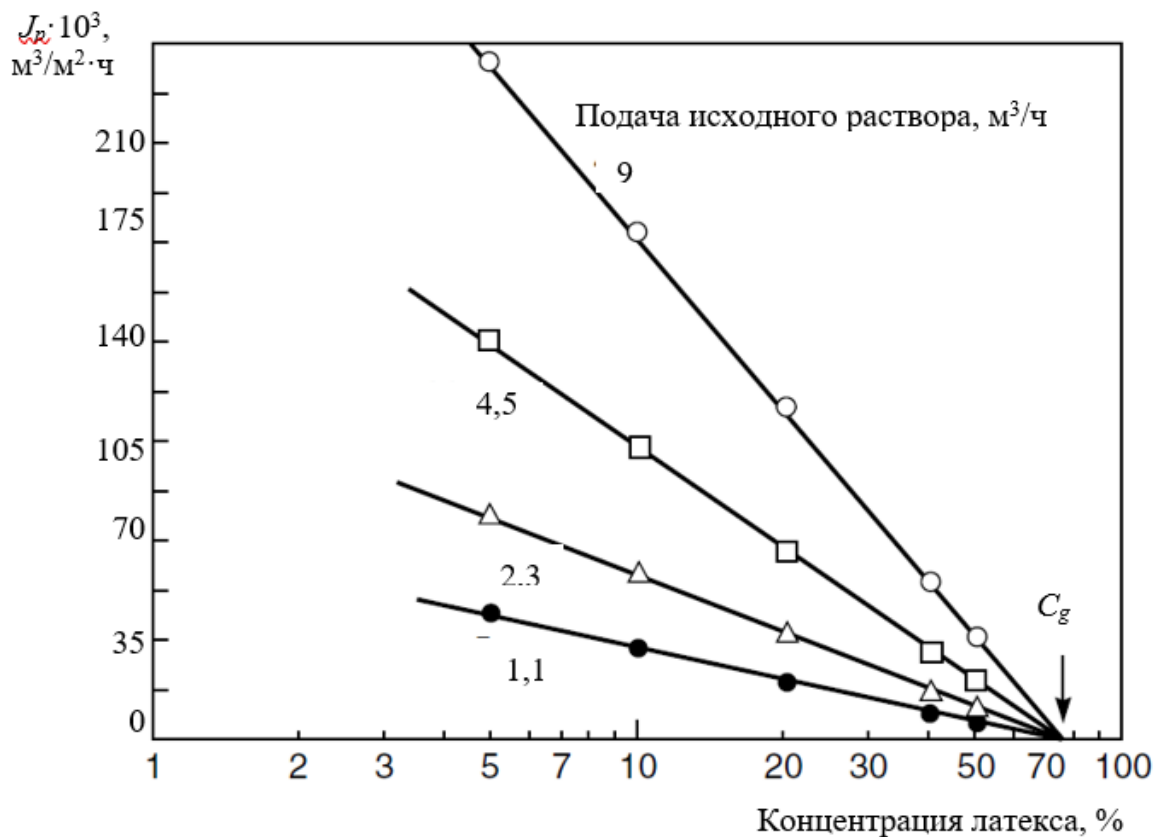


Рисунок 1.23 – Влияние концентрации и подачи исходного потока раствора латекса при приложенном давлении 0,4 МПа на достижение плато потоком пермеата

Анализ графиков на рисунке 1.23 показывает, что чем выше подача исходного раствора, тем выше производительность мембраны по пермеату.

На рисунке 1.24 показано, как турбулентные вихри, вызванные высокой скоростью раствора, проходящего через узкий канал спирально-навитого модуля, могут удалять частицы геля с поверхности мембраны.

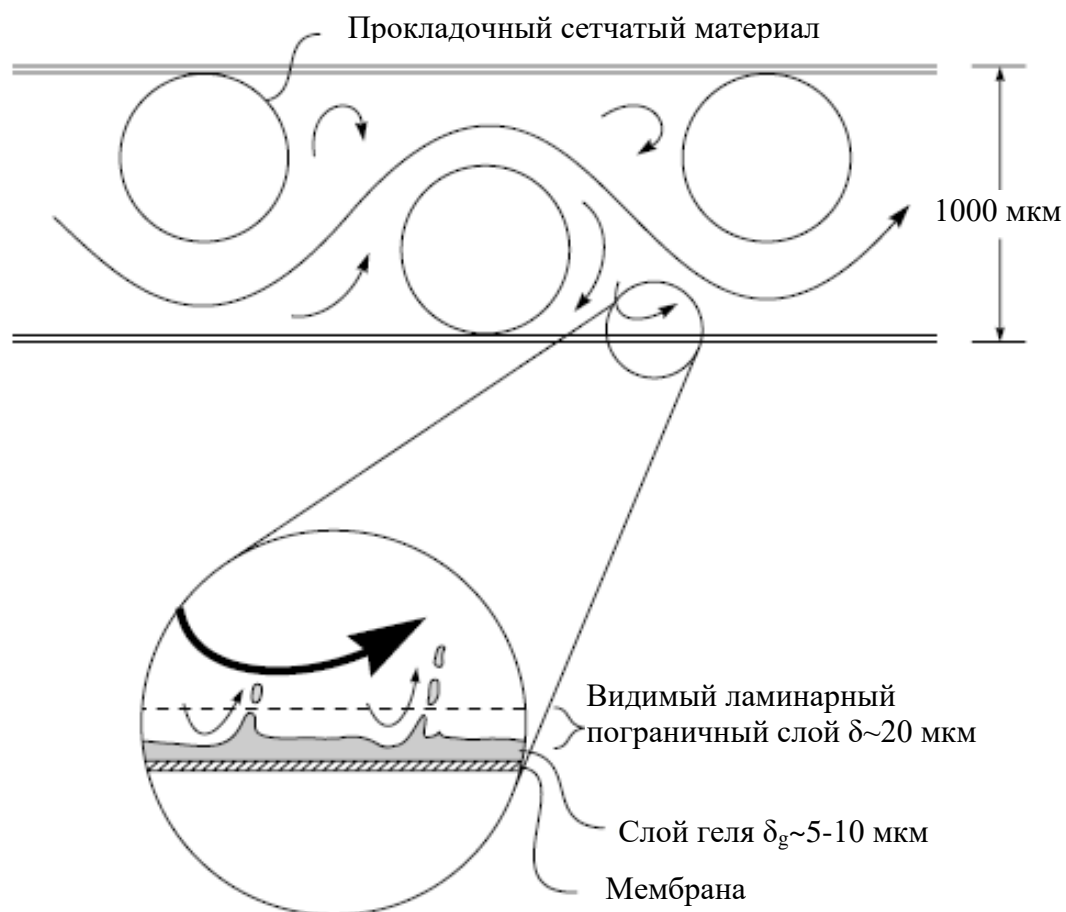


Рисунок 1.24 - Иллюстрация канала спирально-навитого модуля, показывающая, как периодические турбулентные вихри могут вытеснять осажденные частицы геля с поверхности ультрафильтрационных мембран

Из рассмотренных выше обстоятельств можно сделать вывод, что и КП и ГП – это обратимые и стационарные явления. Как правило, их влияние на процесс ультраfiltrации можно уменьшать различными методами [35, 60, 71, 80, 81], но в любом случае удельная производительность мембраны после формирования слоя КП и затем слоя ГП снизится и дальше будет оставаться постоянной.

Однако на практике часто наблюдается непрерывное снижение производительности. Причиной неуклонного падения проницаемости является образование осадков (отложений) на поверхности мембраны и закупорка пор (рис.1.25) [79].

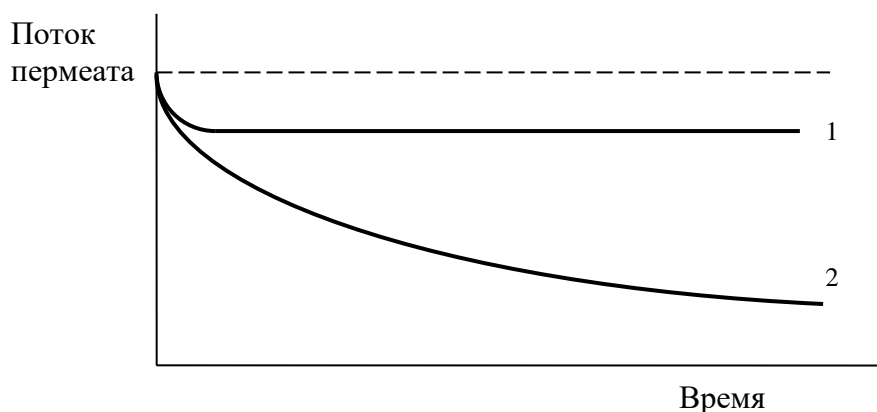


Рисунок 1.25 - Изменение удельной производительности мембран во времени: 1 - КП и ГП; 2 - образование осадка на мембране

Во-первых, это гетерогенные частицы, которые уже присутствуют в перерабатываемом растворе – коллоидные и взвешенные неорганические и органические вещества (гидроокиси металлов, оксиды, песок –  $\text{SiO}_2$ , микроорганизмы, ассоциаты органических веществ и ВМС, различная пыль и т.п.).

Во-вторых, те соединения, которые образуются в слое КП за счет превышения предела растворимости.

В-третьих, адсорбируемые на материале мембраны вещества – гуминовые соединения, белки, другие макромолекулы, ПАВ, которые формируют мономолекулярные блокирующие слои.

На рисунке 1.26 иллюстрируются виды образования осадка на поверхности мембраны, которое может быть результатом консолидации вторичного слоя [35].

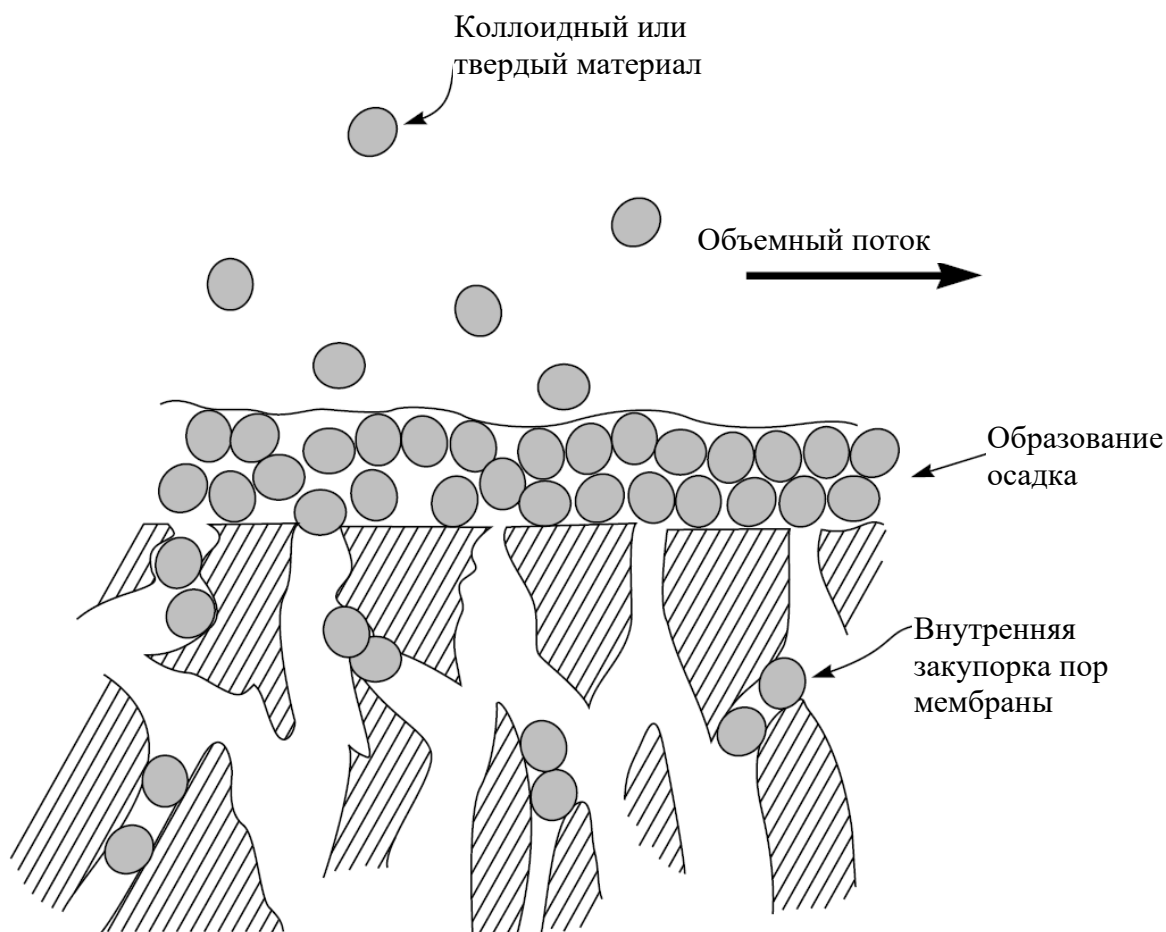


Рисунок 1.26 - Схематическое изображение загрязнения ультрафильтрационной мембраны

Поверхностное обрастание представляет собой отложение твердого материала на мембране, которое со временем уплотняется. Этот слой загрязнения можно контролировать с помощью высокой турбулентности, регулярной очистки и использования гидрофильных или заряженных мембран для минимизации адгезии к поверхности мембраны. Загрязнение поверхности обычно обратимо.

Внутреннее загрязнение возникает из-за проникновения твердого материала внутрь мембраны, что приводит к закупорке пор. Загрязнение внутренней мембраны обычно необратимо.

Таким образом, для уменьшения последствия влияния КП, ГП и нарастания осадений необходимо выбрать материал мембраны и определить режимы процесса разделения.



Затем происходит дальнейшее медленное снижение потока в течение периода от нескольких часов до недель, в зависимости от состава исходного раствора. По большей части это второе уменьшение потока вызвано медленной консолидацией вторичного слоя, образованного концентрационной поляризацией на поверхности мембраны. Образование этого уплотненного гелевого слоя, называемого засорением мембраны, трудно контролировать.

Методы контроля включают регулярную очистку мембран, обратную промывку или использование мембран с характеристиками поверхности, которые минимизируют адгезию. Работа мембраны при самом низком практическом рабочем давлении также задерживает консолидацию гелевого слоя.

### 1.3.3 Влияние давления на процесс ультрафильтрации

К одной из основных задач при разработке методик инженерного расчета баромембранных аппаратов относится расчет гидравлического сопротивления движению жидкости вдоль мембранного канала. Такой расчет необходим с целью определения напора, создаваемого насосом для подачи исходного раствора в аппарат с заданным давлением [85], кроме того перепад давления влияет на гидромеханику, производительность и качество процесса разделения [86, 87].

Давление  $P$ , развиваемое насосом баромембранного аппарата, должно создавать движущую силу процесса разделения – перепад рабочего давления через мембрану  $\Delta P$  и преодолевать гидравлические сопротивления основному потоку  $\Delta P_f$  и потоку пермеата в дренажных слоях  $\Delta P_p$ , а также компенсировать потери давления на трение и местные сопротивления в трубопроводе и арматуре  $\sum \Delta P_{MC}$  и подъем раствора на определенную геометрическую высоту  $P_{GH}$  [87]

$$P = \Delta P - \Delta P_f - \Delta P_p - \sum \Delta P_{MC} - P_{GH} . \quad (1.27)$$

Течению жидкости в каналах с проницаемыми стенками были посвящены ряд работ отечественных и зарубежных авторов.

В работе Биверс и Спэрроу [88, 89] проведено экспериментальное исследование перехода от ламинарного течения к турбулентному в канале с плоскопараллельными стенками, одна из которых была пористой. Исследователями были сделаны выводы, что наличие пористой стенки приводит к увеличению массового расхода и уменьшению коэффициента трения по сравнению с их значениями для канала со сплошными стенками и, кроме того, переход к турбулентному режиму в канале с пористыми стенками происходит при меньшем значении числа Рейнольдса.

В работах Емцева Б.Т., Попова Д.Н., Картвелишвили Н.А. [90-92] приведены данные по расчету потерь напора при течении вязкой жидкости в прямоугольной щели без отбора расхода на стенках, выполненный на основе уравнения Дарси.

В работе [93] авторами Даркович, Толл, Пэйнот были исследованы потери давления при турбулентном течении жидкости через трубчатый мембранный модуль с поперечным потоком.

Для потоков, выходящих через некоторое число выпусков, были составлены уравнения энергетического баланса, основанные на уравнении Бернулли. Для потока, выходящего из первого выпуска [93]

$$\frac{P_{K1}}{\rho} + \frac{V_1^2}{2} - E_{\text{turb}} - E_{\text{fric}} = \frac{P_p}{\rho} + \frac{u_1^2}{2}, \quad (1.28)$$

где  $P_{K1}$  – давление на входе первого выпуска, Па;

$V_1$  – начальная скорость потока на входе первого выпуска, м/с;

$E_{\text{turb}}$  – потери энергии на преодоление гидродинамического сопротивления течения жидкости в трубке массой в 1 кг, м<sup>2</sup>/с<sup>2</sup>;

$E_{\text{fric}}$  – потери энергии на преодоление сил трения массой в 1 кг, м<sup>2</sup>/с<sup>2</sup>;

$\rho$  – плотность раствора, кг/м<sup>3</sup>;

$P_p$  – давление со стороны пермеата, кг·м/с<sup>2</sup>;

$u_1$  – скорость потока на выходе из первого выпуска, м/с.

В данной формуле потери энергии на преодоление сил трения  $E_{\text{fric}}$  определяются по выражению [93]

$$E_{\text{fric}} = \frac{\xi \cdot \delta_m \cdot u_1^2}{2 \cdot d}, \quad (1.29)$$

где  $\xi$  – коэффициент Дарси;

$\delta_m$  – толщина мембраны, м;

$d$  – диаметр отверстия поры, м.

Потери энергии на преодоления гидродинамического сопротивления определяются из выражения [93]

$$E_{\text{nurb}} = \frac{V_1^2}{2} \cdot \left(1 - \frac{d^2}{D^2}\right)^2, \quad (1.30)$$

где  $D$  – диаметр канала трубчатого элемента.

После подстановки выражений (1.29) и (1.30) в уравнение (1.28) определяется скорость выхода потока через первый выпуск  $u_1$ :

$$u_1 = \sqrt{\frac{\frac{P_{K1} - P_P}{\rho} + \frac{V_1^2}{2}}{\frac{1}{2} \left(\frac{D^2}{d^2} - 1\right)^2 + \frac{1}{2} + \frac{\xi \cdot l}{2 \cdot d}}}. \quad (1.31)$$

Используя уравнения (1.28) – (1.31) и данные экспериментальных исследований определяются потери давления на первом выпуске  $P_{K1}$  [94]. На следующем шаге рассчитывается давление перед вторым выходом  $P_{K2}$ .

Согласно предложенной методике [93], изменение давления может зависеть от внезапного расширения потока в пространстве после первого выхода, трения вдоль стенок, изменения скорости от точки к точке и как результат потери энергии на расширение [93]

$$E_{\text{exp}} = \frac{1}{2} \rho V_1'^2 \left(1 - \frac{S_1'}{S}\right)^2, \quad (1.32)$$

где  $S_1'$  – площадь поперечного сечения трубчатого модуля, м<sup>2</sup>;

$S$  – площадь разделения трубчатого модуля, м<sup>2</sup>.

Потери энергии на трение вдоль трубчатого модуля [93]

$$E_{\text{wall}} = \frac{1}{2} \lambda \frac{L}{D} \rho \cdot V_2^2, \quad (1.33)$$

где  $\lambda = 0,184 \text{ Re}^{-0,2}$  коэффициент трения для турбулентного режима [93].

Давление на втором выпуске  $P_{K2}$  находится из выражения[93]:

$$P_2 = P_1 + \frac{1}{2}\rho(V_1^2 - V_2^2) - E_{\text{wall}} - E_{\text{exp}}. \quad (1.34)$$

Аналогичным методом находится давление  $P_3$  и т.д.

Вышеперечисленная методика позволяет найти потери давления при турбулентном течении жидкости через трубчатый мембранный модуль с поперечным потоком пермеата.

В отечественной практике при расчете перепада рабочего давления  $\Delta P$  принято учитывать потери напора на преодоление гидравлического сопротивления потоку разделяемого раствора в каналах мембранных аппаратов  $\Delta P_a$  и потоку в дренажном слое  $\Delta P_d$ , используя уточненную формулу Дарси-Вейсбаха [86, 94]

$$\Delta P_a = \lambda \frac{L}{d} \frac{\rho u'^2}{2} \chi_1, \quad (1.35)$$

$$\Delta P_d = \lambda \frac{\delta_d}{d} \frac{\rho u'^2}{2} \chi_2, \quad (1.36)$$

где  $L$  – длина мембраны, м;

$\chi_1$  - коэффициент гидравлического сопротивления пористой сетки мембраны,  $\chi_1 = 5-10$  [79];

$\chi_2$  – коэффициент гидравлического сопротивления зависящий от вида и пористости дренажного материала,  $\chi_2 = 100 - 200$  [79].

В своей работе Ю.И. Дытнерский [92] полагал, что гидравлическое сопротивление потоку, разделяемого раствора, в трубчатом мембранном модуле определяется по общепринятым формулам движения жидкости по гладким трубам с ламинарным, переходным или турбулентным режимами течения. Сопротивление в дренажном канале ввиду малого пути пермеата, равной толщине пористой трубки также не велико. Поэтому в аппаратах с трубчатыми мембранами давление практически полностью обусловлено перепадом давления через мембрану, а вклад остальных составляющих можно не учитывать. Указанные сопротивления нужно учитывать только для аппаратов плоскокамерного типа и волоконных мембранных модулей.

В своей работе немецкие ученые С.-Т. Хванг и К. Каммермейер [60] говорят о потере напора вследствие гидравлического сопротивления в активном и дренажном слоях мембраны, но рассматривают расчет только для полволоконных аппаратов.

В научном исследовании Алексеева Е.В. и Романовой О.Н. (НИУ МГСУ) была предложена модель изменения перепада давления по длине на основе энергетического баланса для транзитного потока в плоско-рамных мембранных аппаратах, в котором учтены потери энергии, связанные с изменением расхода транзитного потока вследствие фильтрации части расхода, а также гидравлические потери на преодоление сил трения [105]

$$\Delta P_d = e^{a_l} \cdot (a_1 \cdot Q_0 + b_1) \frac{\rho \cdot g}{2 \cdot b_{щ} \cdot \Pi_\phi} \cdot \quad (1.37)$$

При этом были приняты следующие допущения; коэффициент фильтрации поверхностей щели одинаков по длине и не изменяется во времени; движущая среда - гомогенная однофазная жидкость; влияние геометрии входа в щелевой зазор и локальные изменения, связанные с поворотами потока при переходе от одного щелевого зазора к другому на данной стадии расчета не учитываются; внешнее давление за пределами щелевого пространства постоянно; щель считается расположенной горизонтально.

Анализируя отечественные и зарубежные работы в области расчета баромембранных ультрафильтрационных аппаратов можно сделать вывод о том, что проникание пермеата через пористую перегородку приводит к возникновению гидравлического сопротивления. Методика расчета потери давления, предложенная авторами Даркович, Толл, Пэйнот [93] достаточно сложна и трудно применима для практических расчетов баромембранных аппаратов. Метод, который используется в отечественной практике [80, 89-91, 94] очень неточен и может использоваться для предварительных, грубых расчетов таких аппаратов.

#### 1.4 Выводы, постановка цели и задач исследования

Анализ, тенденций на рынке технологий и научно-технической информации, указывает на рост научного, технологического и коммерческого интереса к баромембранным процессам и технологиям на их основе [35-48, 60, 71, 85, 86, 94-104].

В последние годы наблюдается расширение потенциальных областей применения мембранной технологии, появление нового поколения мембранных материалов, новых конфигураций мембранных элементов также диверсификация технологических режимов.

Кроме этого, отмечается появление новых технологических решений для очистки сточных вод различных промышленных предприятий, при опреснении морской воды, а также в технологиях на основе сопряжения и совмещения баромембранных процессов с традиционными технологиями.

Наряду с несомненными достоинствами ультрафильтрации имеются и существенные недостатки данного вида очистки жидкостей.

Высокая стоимость 1 м<sup>3</sup> производимого пермеата ограничивает распространение ультрафильтрации для большинства крупных сточных вод и промышленных технологических потоков. Затраты высоки, потому что поток фильтрата мембран невелик, большое количество энергии используется для циркуляции питающего раствора из-за необходимости контроля загрязнения, мембранные модули необходимо часто очищать, а срок службы мембран 1-3 года. Это разные аспекты одной и той же проблемы - загрязнения мембраны.

К сожалению, засорение мембраны и образование гелевого слоя - неотъемлемые черты ультрафильтрации. За последние 20 лет был достигнут лишь ограниченный прогресс в решении этих проблем.

Перспективным подходом является разработка мембран, изначально устойчивых к загрязнению, путем изменения характеристик поглощения поверхности мембраны или ее заряда.

Другой подход заключается в разработке модулей, более устойчивых к загрязнению.

Данная тематика широко представлена в долгосрочных исследовательских программах, а также включена в список приоритетных направлений ведущих инженерных центров. Развитие рынка мембранных технологий, разработка законодательства, направленного на стимулирование экологически- чистых производств, появление нового поколения мембранных процессов и материалов, а также ряд других факторов диктуют необходимость разработки и создания, новых научно-обоснованных подходов к расчету и анализу мембранных процессов.

Несмотря на большой объём литературных сведений по вопросам баромембранного разделения растворов существует потребность в дальнейшей разработке ряда теоретических вопросов. Прежде всего, необходимо на основе анализа, обобщения и обработки информации, изложенных в литературных источниках сформулировать и обосновать общий методологический подход к исследованию и разработке процессов ультрафильтрации водомасляных систем с учетом их нелинейности.

Основной научной **гипотезой** является предположение о возможности применения метода микропроцессов для разработки общего методологического подхода к математическому моделированию процесса ультрафильтрации водомасляных систем, который учитывает в комплексе взаимное влияние образование осадка в пограничном слое на поверхности мембраны, проницаемости и движущей силы на эффективность баромембранного процесса регенерации водомасляных систем.

Необходимо разработать теорию и математические модели взаимного влияния образования осадка и пограничного слоя на поверхности мембраны, проницаемости и движущей силы процесса разделения на его эффективность и адекватно описывающие реальные физические явления при переходе фаз через полупроницаемую перегородку (рис.1.27).



Рисунок 1.27 – Схема реализации научной гипотезы

Требуется также развитие и усовершенствование математических моделей и методов расчета установок ультрафильтрации водомасляных систем непрерывного и периодического действия и их элементов.

Представленные выводы позволяют сформулировать **цель** настоящей диссертационной работы: разработка общего методологического подхода к исследованию, созданию и применению в строительной отрасли установок и баромембранных процессов (БМП) регенерации отработанных водомасляных систем с использованием трубчатых ультрафильтрационных мембран.

Поставленная цель исследования требует разрешения целого ряда задач теоретического и исследовательского характера.

- определение и обоснование общей методологии к разработке теоретических моделей и исследованию закономерностей баромембранного разделения отработанных водомасляных систем на базе существующих теоретических представлений о процессах массопереноса в порах ультрафильтрационных мембран;

- моделирование нестационарных процессов ультрафильтрации ВМС на основе фенологических уравнений, учитывающих физические свойства жидкой



среды и коэффициент удельной проницаемости мембранного элемента, внутреннюю диффузию и внешнюю массоотдачу через полупроницаемую перегородку;

- развитие и дополнение теоретических представлений о влиянии пограничного слоя на поверхности мембраны на процесс баромембранного разделения водомасляных систем;

- проведение верификации разработанной математической модели на основе экспериментальных данных для процессов разделения отработанных технических жидкостей ультрафильтрацией для получения эффективных значений проницаемости и селективности полимерных мембран;

- разработка методики по выбору и исследованию технических параметров полимерных и керамических мембран для разделения водомасляных систем в зависимости от механизма загрязнения пор;

- проведение экспериментальных и промышленных исследований влияния определяющих факторов на долговечность мембран и основные характеристики баромембранного разделения, концентрирования и очистки ВМС;

- исследование практической, экологической и экономической целесообразности использования БМП разделения при переработке водомасляных систем;

- определение эффективных параметров БМП разделения, разработка технологических схем регенерации отработанных водомасляных систем, содержащих высокомолекулярные соединения для получения и возврата пермеата и концентрата в производственный цикл.

## Глава 2. Математическое моделирование гидродинамики и массообмена в круглых каналах с полупроницаемыми стенками

2.1 Разработка общего методологического подхода к исследованию закономерностей ультрафильтрации водомасляных систем на базе существующих теоретических представлений о процессах массопереноса

Наличие общей и универсальной методологии исследования существенно расширит возможности автоматизации моделирования для изучения параметров и характеристик процессов ультрафильтрации водомасляных систем. Это позволит в короткие сроки создавать эффективное технологическое оборудование и выбирать рациональные режимы его работы, существенно сократив объёмы дорогостоящих и длительных экспериментальных исследований в этой сфере.

Методологический подход, предлагаемый в данной работе, позволит:

- а) определить способы получения научных знаний;
- б) выбрать основной путь, с помощью которого возможно достичь поставленную в работе научно-исследовательскую цель;
- в) обеспечить всесторонность получения информации о процессе ультрафильтрации и явлений, происходящих в пограничном слое;
- г) получить новую информацию в фонд теории мембранного разделения растворов;
- д) обеспечить уточнение, обогащение, систематизацию терминов и понятий о процессах ультрафильтрации водомасляных систем.

В настоящей работе общая методология исследования выполняется поэтапно, а ее структура представлена в виде взаимосвязанной схемы (рис.2.1), с помощью которой возможно определить концептуальное изложение цели, содержание, методы исследования, обеспечивающие получение максимально

объективной, точной, систематизированной информации о происходящих процессах и явлениях.

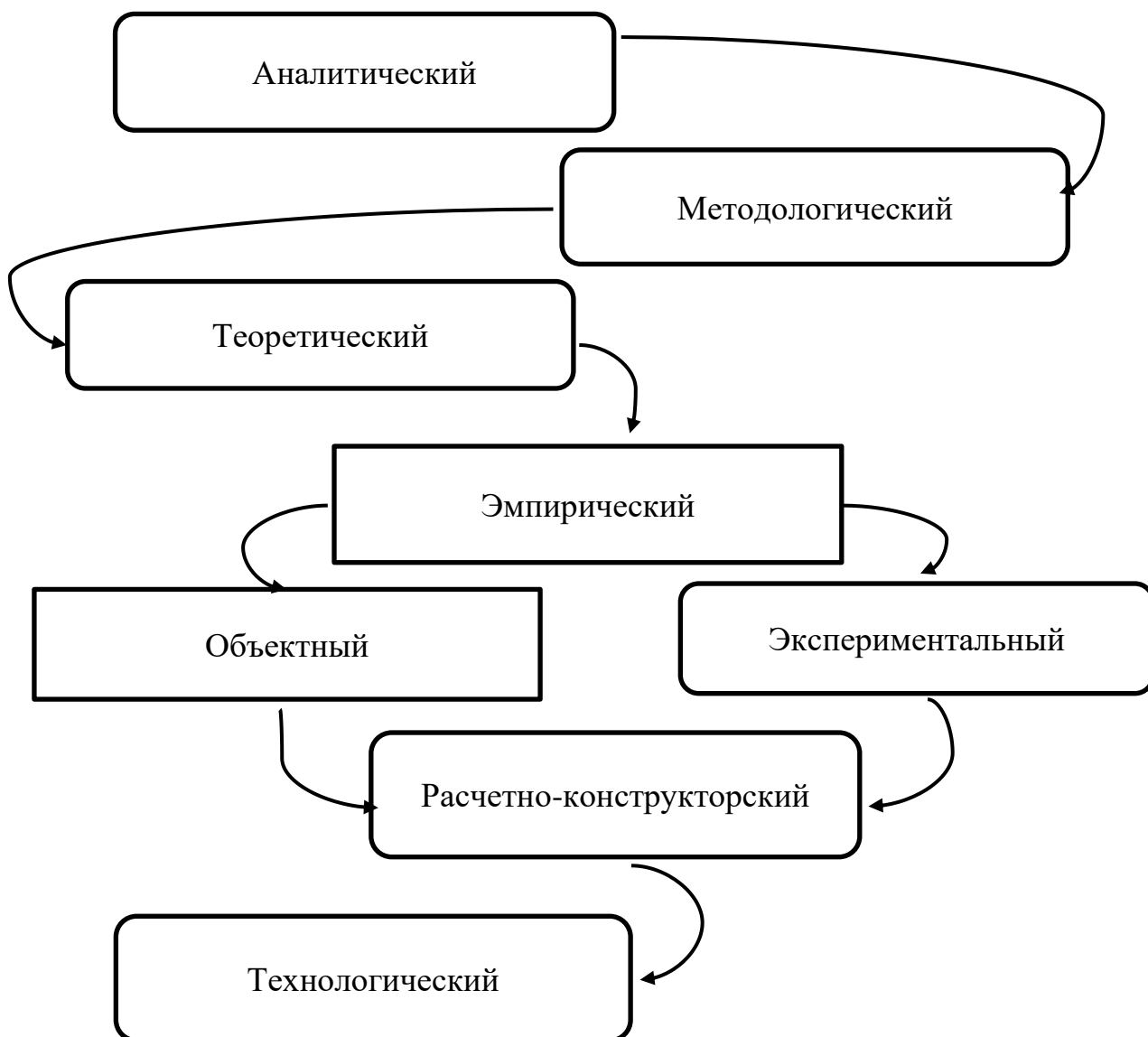


Рисунок 2.1 - Структурно-иерархическая схема методологии научного исследования

1 Этап – Аналитический. Представляет анализ имеющихся в настоящее время литературных источников, в направлении научно-исследовательской работы. В ходе анализа производятся следующие аналитические изыскания и выводы:

- анализ технологических растворов, содержащих высокомолекулярные соединения;
- анализ математического описания процессов ультрафильтрации жидкостей;
- анализ влияния концентрационной и гелевой поляризации на процессы разделения;
- анализ применения ультрафильтрации жидкостей в реальных процессах промышленного производства.

2 Этап – Методологический. На данном этапе разрабатывается методологическая схема научно-исследовательской работы в целом и для проведения отдельных теоретических и экспериментальных работ в частности, что позволит получить максимально объективную, точную и систематизированную информацию о происходящих процессах и явлениях.

3 Этап – Теоретический. На данном этапе осуществляется теоретическое исследование явлений массопереноса, осложненных образованием концентрационной, гелевой поляризацией и осадкообразованием на поверхности мембраны, влияния турбулентности на указанные явления, изменением перепада рабочего давления по длине трубчатого канала и разработкой математических моделей для адекватного описания этих процессов.

4 Этап – Эмпирический. Эмпирический этап предлагается разбить на два подуровня: объектный и экспериментальный.

На объектном уровне производится описание объектов исследования (разделяемые жидкости, мембраны, удовлетворяющих задачам очистки исследуемых растворов) экспериментальных установок и методик исследования для решения поставленных проблем.

На экспериментальном подуровне осуществляется следующие лабораторные исследования:

- исследование и анализ характеристик мембран с целью обоснованного выбора наиболее эффективных мембранных материалов для дальнейшего использования в экспериментальных и промышленных установках;

- исследование и анализ проницаемости и удельной производительности мембран;

- исследование и анализ влияния перепада рабочего давления на эффективность ультрафильтрационного разделения;

- исследование и анализ влияния температуры на эффективность ультрафильтрационного разделения;

- исследование и анализ влияния гидродинамических характеристик процесса на эффективность ультрафильтрационного разделения;

- исследование и анализ влияния концентрации примесей на эффективность ультрафильтрационного разделения;

- проверка адекватности разработанных математических моделей.

5 Этап – Расчетно-конструкторский. Данный этап включает следующие направления:

- разработка методик расчета ультрафильтрационных аппаратов;

- разработка конструкций ультрафильтрационных аппаратов.

6 Этап – Технологический. На этом этапе разрабатываются:

- аппаратно-технологическое оформление баромембранных процессов в реальных технологических цепочках, в которых образуются сточные воды и отработанные технические жидкости, содержащие высокомолекулярные соединения;

- технологические решения по возврату ценных компонентов и рекуперации тепла в производственных процессах;

- технологические методы очистки мембранных элементов от загрязнения по возможности без остановки процесса разделения и уменьшающих затраты на техническое обслуживание и повышающие общую эффективность применения ультрафильтрационных аппаратов для разделения водомасляные.

В данной работе основной методологией теоретического исследования является моделирование процессов разделения жидких систем на компоненты ультрафильтрацией на базе существующих теоретических представлений процессов массопереноса.

Под моделированием в широком смысле принято понимать процесс построения, изучения и совершенствования моделей, их использование в научных исследованиях (теоретических и экспериментальных), применение моделей непосредственно в процессах планирования, управления, оптимизации, прогнозирования, контроля и т.д. [136].

На рисунке 2.2 представлена схема изменения полей концентраций, продольной и поперечной скоростей движения раствора в мембранном канале.

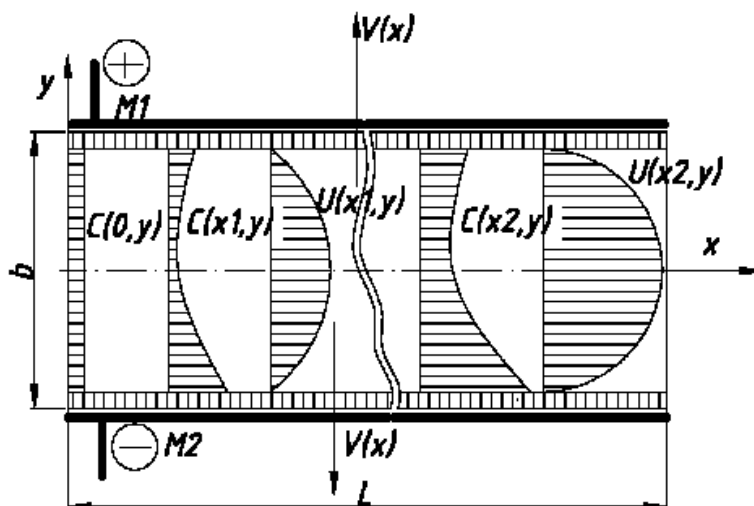


Рисунок 2.2 - Схема разделения раствора в трубчатом канале баромембранного аппарата: M1, M2 – мембраны; L – длина мембранного канала, м; b – расстояние между мембранами, м;  $C(x, y)$  – поле концентраций растворенного вещества в растворе, кг/м<sup>3</sup>;  $U(x, y)$ ,  $V(x)$  – продольная и поперечная скорости движения раствора в мембранном канале

Процессы массопереноса при ультрафильтрации водомасляных систем в наиболее общем и полном виде описываются системой дифференциальных уравнений неразрывности потока Навье-Стокса в частных производных, которые учитывают гидродинамику движения раствора и конвективную диффузию в канале [88]:

$$\frac{\partial U}{\partial y} + \frac{\partial V}{\partial x} = 0; \quad (2.1)$$

$$U \frac{\partial U}{\partial x} + V \frac{\partial U}{\partial y} = \nu \frac{\partial^2 U}{\partial y^2}; \quad (2.2)$$

$$U \frac{\partial C}{\partial x} + V \frac{\partial C}{\partial y} = D \frac{\partial^2 C}{\partial y^2}, \quad (2.3)$$

где  $\nu$  – коэффициент кинематической вязкости раствора;

$D$  – коэффициент диффузии вещества в растворе.

Начальные и граничные условия:

$$C(0, y) = C_{исх}, \quad (2.4)$$

$$U(x, b/2) = 0; \quad U(x, 0) = 0, \quad (2.5)$$

$$\varphi(x) \cdot C(x, b/2) \cdot V(x, b/2) = D \frac{\partial C(x, b/2)}{\partial y}; \quad \varphi(x) \cdot C(x, 0) \cdot V(x, 0) = D \frac{\partial C(x, 0)}{\partial y}, \quad (2.6)$$

где  $\varphi(x)$  – коэффициент задерживания (селективности).

$$\varphi(x) = 1 - \frac{C_{II}(x)}{C(x, b/2)}, \quad (2.7)$$

где  $C_{II}$  – концентрация растворенных веществ в пермеате;

$C(x, b/2)$  – концентрация растворенных веществ на поверхности мембраны.

Выражение для продольной скорости раствора, получаемое из уравнения движения жидкости в мембранном канале, имеет следующий вид [88]:

$$U(x, y) = -\mu \cdot \frac{\partial P}{\partial x} \cdot ((b/2)^2 - y^2), \quad (2.8)$$

где  $\mu$  – коэффициент динамической вязкости;

$\frac{\partial P}{\partial x}$  – изменение давления вдоль мембранного канала.

При разработке математической модели удобно представить систему дифференциальных уравнений материального баланса в безразмерном виде [60]:

$$-dJ_k = dJ_p = ds \cdot p - \pi'_f (c_k - c_p); \quad (2.9)$$

$$-d(J_k c_k) = c_p \cdot dJ_p = \varphi \cdot ds (c_k - c_p). \quad (2.10)$$

Безразмерное осмотическое давление определяется выражением [60]

$$\pi'_f = \frac{\pi_f}{\Delta P}. \quad (2.11)$$

Осмотическое давление характеризует изменение давления по обе стороны мембраны, вследствие перехода молекул растворителя через нее и описывается уравнением Вант-Гоффа и для питающего потока запишем в виде [135]

$$\pi_f = C_{Afm} \cdot R \cdot T \cdot 0,101325. \quad (2.12)$$

Безразмерные значения концентраций определяются по выражениям [60]:

$$c_k = \frac{C_{Ak}}{C_{Af}}; \quad (2.13)$$

$$c_p = \frac{C_{Ap}}{C_{Af}}. \quad (2.14)$$

Безразмерные объемные скорости потока определяются:

в сбросном потоке

$$J_k = \frac{q_k}{q_f}. \quad (2.15)$$

в потоке пермеата

$$J_p = \frac{q_p}{q_f}. \quad (2.16)$$

На процессы массопереноса оказывают существенное влияние турбулентность, падение рабочего давления, диффузионные и конвективные явления, происходящие в пограничном слое и др. Все они имеют нестационарный характер, изменяющийся по продольной координате. Провести измерения величин, указанных процессов и явлений весьма затруднительно и требует сложных и дорогостоящих экспериментов.

Приведенные соотношения (2.1)÷(2.10) являются основой для построения общей методологии исследования и разработки процессов баромембранного разделения водомасляных систем, которая в виде блок-схемы представлена на рисунке 2.3.



Эта методология предусматривает наличия исходных сведений: концентрация и размеры частиц, находящихся в растворе, вязкость раствора, материал мембран, размеры пор, условия и параметры режима ультрафильтрации, технические условия (ТУ) и др. В результате совместного решения уравнений гидродинамики движения раствора и уравнения конвективной диффузии в канале и уравнений материального баланса (2.1)÷(2.10) определяется распределение полей скоростей и концентраций по длине канала и изменение концентрационных полей во времени  $C(x,y,t)$  и рассчитывается проницаемость мембранных фильтров. Хотя сведения о концентрационном поле и проницаемости в мембранном канале дают наиболее важные представления об условиях ультрафильтрации водомасляных систем, их недостаточно для исследования и разработки такого технологического процесса.

Требуется определение различных показателей и характеристик с целью оценки результатов баромембранного разделения, разработки рекомендаций по конструктивному выполнению технологического оборудования и выбора режимов его работы. Для этого необходима разработка целого ряда математических моделей и инженерных расчётных методик, обозначенных на рисунке 2.3 красным цветом, которые вместе с существующими теоретическими представлениями и методами (обозначены зелёным цветом – рис.2.3) образуют полный набор научно-теоретических инструментов предложенной методологии (рис.2.3). Это должно обеспечить успешное решение исследовательских задач, разработку технологических процессов и оборудования для баромембранного разделения водомасляных систем.

Необходимость создания недостающих теоретических моделей и расчётных методик, обозначенных на рисунке 2.3 красным цветом, отражена в решении задач настоящей диссертационной работы, указанных в первой главе.

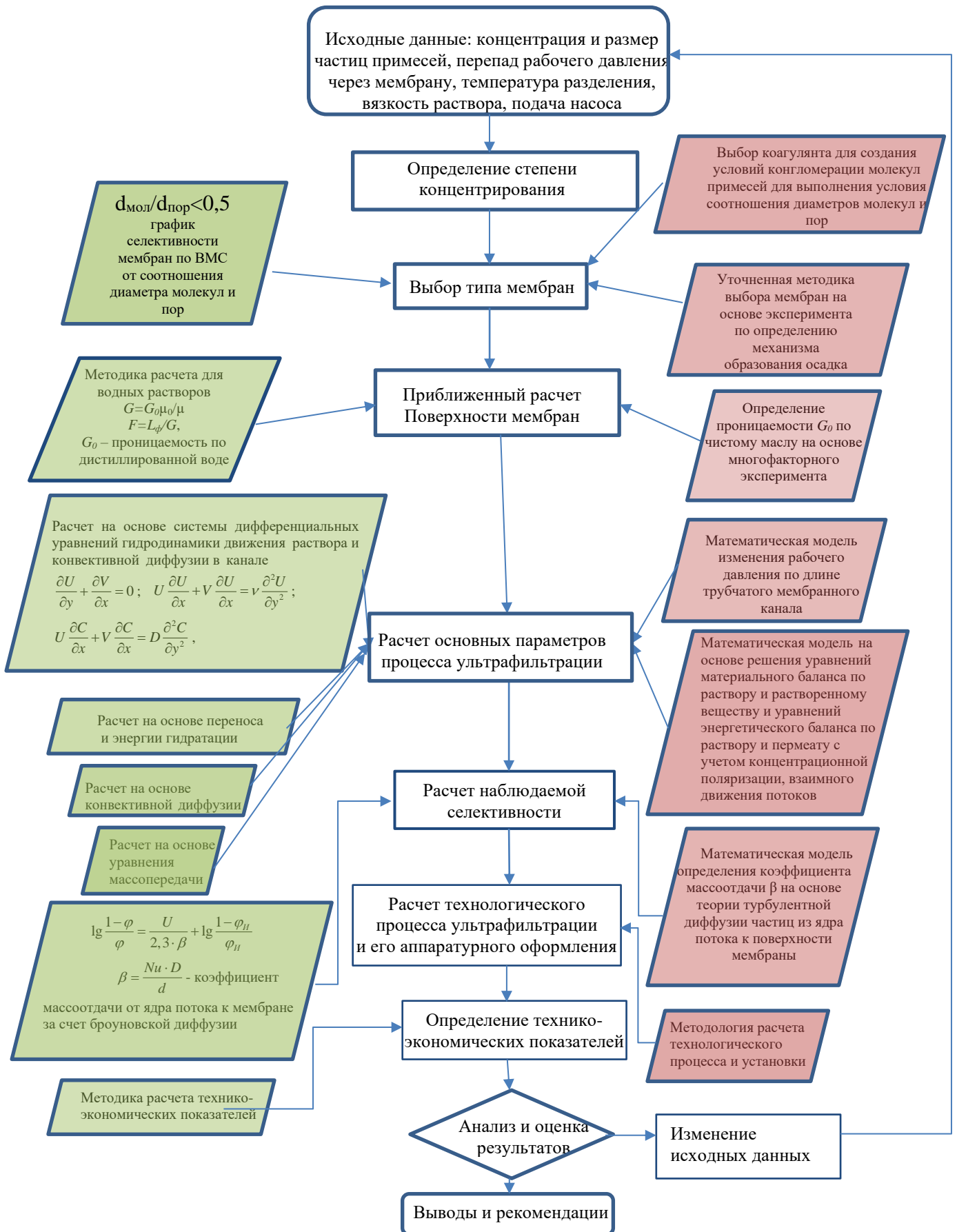


Рисунок 2.3 - Методология исследования и разработки процессов ультраfiltrации водомасляных систем

При использовании этой методологии требуется решение системы нелинейных дифференциальных уравнений, которое заметно осложняется наличием таких нелинейных параметров, как вязкость, величина которой в значительной степени зависит от температуры и концентрации примесей, коэффициента массопереноса от ядра потока к мембране, который в свою очередь зависит от вязкости, режима течения в мембранном канале, размеров пограничного слоя. Однако, благодаря ряду математических приемов и приемлемых допущений удаётся существенно упростить эти расчёты, получить удобные для анализа, наглядные результаты, позволяющие сделать выводы и разработать практические рекомендации.

Для математического описания изменения рабочего давления по длине трубчатого мембранного элемента можно воспользоваться методом интегрального преобразования Лапласа.

Преобразование Лапласа — интегральное преобразование, связывающее функцию комплексного переменного (изображение) с функцией вещественного переменного (оригинал). С его помощью исследуются свойства динамических систем и решаются дифференциальные и интегральные уравнения [108].

Одной из особенностей преобразования Лапласа, которые предопределили его широкое распространение в научных и инженерных расчётах, является то, что многим соотношениям и операциям над оригиналами соответствуют более простые соотношения над их изображениями. Так, свёртка двух функций сводится в пространстве изображений к операции умножения, а линейные дифференциальные уравнения становятся алгебраическими.

Преобразование Лапласа находит широкое применение во многих областях математики (операционное исчисление), физики и техники [137]:

- решение систем дифференциальных и интегральных уравнений — с помощью преобразования Лапласа легко переходить от сложных понятий математического анализа к простым алгебраическим соотношениям;

- расчёт передаточных функций динамических систем, таких, к примеру, как аналоговые фильтры;

- расчёт выходных сигналов динамических систем в теории управления и обработке сигналов — так как выходной сигнал линейной стационарной системы равен свёртке её импульсной характеристики с входным сигналом, преобразование Лапласа позволяет заменить эту операцию на простое умножение;

- расчёт электрических схем, производится путём решения дифференциальных уравнений, описывающих схему операторным методом.

- решение нестационарных задач математической физики.

Процедура решения дифференциального уравнения с использованием преобразования Лапласа состоит в следующем [137]:

1. По заданному входному воздействию с помощью таблиц соответствий находят изображение.

2. По дифференциальным уравнениям составляют передаточную функцию.

3. Находят изображение величины пунктов 1 и 2.

4. Определяют оригинал.

Проверка адекватности разработанной математической модели предполагается осуществить путем сравнения экспериментальных и расчетных данных по концентрационным зависимостям ретентата от концентрации исходного раствора при различных скоростях потока раствора в межмембранном канале.

Очень удобно для их учета использовать косвенный параметр, который легко измерить. Таким параметром является концентрация примесей в исходном резервуаре. Разделение раствора происходит по замкнутому кругу, поэтому со временем концентрация примесей увеличивается. Зная время разделения, можно разбить процесс на циклы и каждому циклу будет соответствовать определенная

площадь разделения, которую легко связать с длиной мембранного трубчатого элемента.

Изменение концентрации примесей в исходном резервуаре обладает нелинейной характеристикой. Для теоретического исследования математического описания изменения концентраций в зависимости от длины мембранного модуля можно воспользоваться методом микропроцессов, который нашел широкое применение в научной школе академика РААСН С.В. Федосова (рис.2.4) [108].

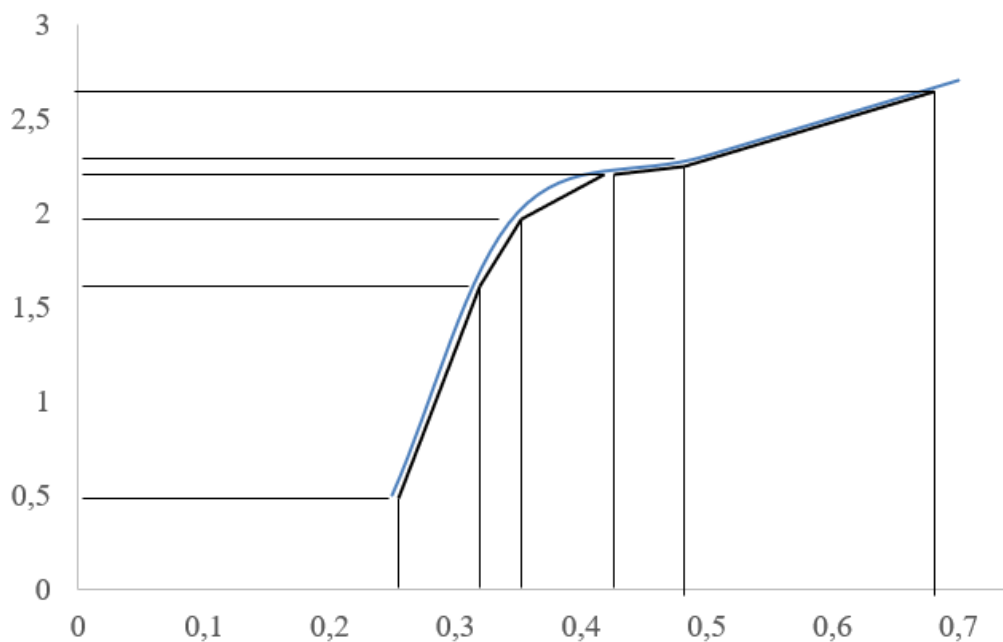


Рисунок 2.4 - Исследование изменения концентрации методом микропроцессов

Это метод наиболее простой, так как заключается в замене сложной кривой ломаной линией, как показано на следующем рисунке (2.2).

В соответствии с определением данного метода, расчет нелинейной функции включает в себя следующие основные этапы [108]:

- исходная характеристика нелинейного элемента заменяется ломанной линией с конечным числом прямолинейных отрезков;

- для каждого участка ломаной определяются эквивалентные линейные параметры нелинейного элемента и рисуются соответствующие линейные схемы замещения исходной функции;

- решается линейная задача для каждого отрезка в отдельности.

Таким образом, координата конца первого отрезка будет являться координатой начала, следующего и т.д.

## 2.2 Математическая модель нелинейности падения давления и проницаемости в цилиндрических каналах с отбором массы

### 2.2.1 Постановка задачи

Как было показано при анализе литературных источников одной из основных задач при разработке методик инженерного расчета баромембранных аппаратов является определение падения рабочего давления вдоль мембранного канала. Такой расчет необходим с целью компенсации потерь напора, создаваемого насосом для подачи исходного раствора в аппарат с заданным давлением [86], кроме того перепад давления влияет на величину концентрационной и гелевой поляризации, производительность и качество процесса разделения [67, 87].

Таким образом, целью данного теоретического исследования является определение закономерности потери напора вдоль трубчатого мембранного канала от площади, пористости и радиуса пор мембраны, вязкости и объемного потока разделяемого раствора и его влияния на удельную производительность мембран, физико-химические свойства очищаемой жидкости и технологические параметры аппаратов для ультрафильтрации жидкостей.

Движущей силой процесса фильтрования является разность давления  $\Delta P$  в мембранном модуле [67, 85, 86, 87].

Трубчатый мембранный элемент представляет собой тонкий канал, в котором разделяемая жидкость имеет высокую скорость потока, что обеспечивает движение в режиме идеального вытеснения .

Поэтому давление уменьшается вдоль канала и эффективность модуля снижается. Основной причиной потери давления является гидродинамическое сопротивление у стенок канала. Кроме того, проникание молекул через мембрану дополнительно увеличивает потерю давления в фазе высокого давления над мембраной  $P_H$  [60].

Эффект потери давления становится важным, особенно когда используется длинный тонкий мембранный канал. Для очень длинного канала потери напора могут быть так велики, что давление в сбросном потоке  $P_K$  и в пермеате  $P_P$  станут равными и проницаемость прекратится [60].

Для нахождения потери давления по длине канала мембраны необходимо решить систему дифференциальных уравнений, представляющих два модифицированных уравнения материальных балансов (2.9), (2.10) и уравнения сохранения количества движения [60, 110, 111, 112] (рис. 2.5).

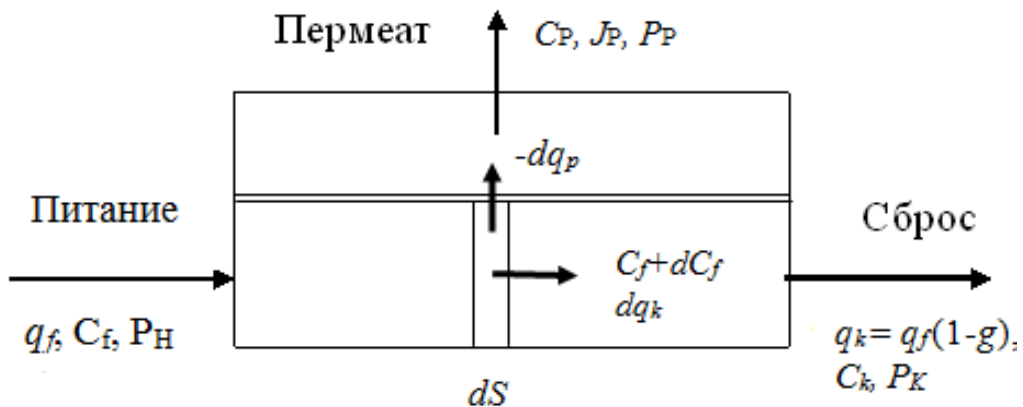


Рисунок 2.5 – Принципиальная схема процесса ультраfiltrации в трубчатом канале

Для вывода модифицированного уравнения сохранения количества движения представим мембранный модуль в виде  $n_{tr}$  трубчатых пустотелых мембранных элементов радиусом  $r$ . Градиент давления вдоль трубчатого мембранного канала можно описать с помощью уравнения Пуазейля

$$\frac{dP'}{dx} = -\frac{q' \cdot 8\mu}{n_{tr} \pi r^4}. \quad (2.17)$$

Площадь мембраны через координату  $x$  можно записать в виде

$$S = x \cdot 2\pi r n_{tr}. \quad (2.18)$$

Приведем уравнение (2.15) к безразмерному виду. Для этого введем ряд обозначений.

Безразмерное значение изменения перепада давления через мембрану, запишется в виде

$$p = \frac{P_n - P_k}{\Delta P}. \quad (2.19)$$

Площадь в безразмерном виде можно записать через удельную проницаемость (коэффициент фильтрации)

$$s = \frac{K_f \cdot \Delta P}{q} \cdot S = \frac{K_f \cdot \Delta P}{q} \cdot x \cdot 2\pi r n_{tr}. \quad (2.20)$$

Обозначим продольную координату через длину мембранного элемента  $x = l$ , и учитывая выражение (2.16) запишем уравнение (2.15) в безразмерном виде

$$\frac{dp}{ds} = - \frac{8\mu \cdot q_f}{\pi r^4 n_{tr} \cdot \Delta P} \cdot \frac{1}{2 \cdot l \cdot \pi r n_{tr}} \cdot \frac{q_f}{K_f \cdot \Delta P} \cdot J_p = A_p \cdot J_p. \quad (2.21)$$

В формуле (2.21) введен безразмерный параметр  $A_p$ , который учитывает влияние физических свойств мембраны, разделяемого раствора и параметры потока, проходящего в трубчатом мембранном элементе на изменение давления по продольной координате

$$A_p = \frac{8\mu \cdot q_f}{\pi r^4 n_{tr} \cdot \Delta P} \cdot \frac{1}{2 \cdot l \cdot \pi r n_{tr}} \cdot \frac{q_f}{K_f \cdot \Delta P}. \quad (2.22)$$

В работах [60] и [110] в выражении (2.10) концентрация примесей в пермеате  $c_p$  вынесена за знак дифференциала. Данная формулировка справедлива для аппаратов с непрерывной подачей раствора на мембранные модули, когда концентрацию примесей в питающем потоке можно считать неизменной  $c_f = \text{const}$ , а изменение концентрации примесей в потоке пермеата незначительны от времени и площади разделения и их также можно считать постоянными  $c_p = \text{const}$  [45, 109].

В аппаратах для концентрирования растворенных веществ процесс происходит без добавления исходного раствора и после каждого цикла



разделения концентрация примесей в питающем потоке увеличивается  $c_f = f(\tau, S)$ , а это значит, что при неизменной селективности разделения  $\varphi$  концентрация примесей в потоке пермеата с каждым циклом также будет увеличиваться на величину равную:

$$c_{pi} = c_{p-1} + \Delta c_{pi} ; \quad (2.23)$$

$$\Delta c_{pi} = c_{fi} - \varphi \cdot c_{fi} ; \quad (2.24)$$

$$c_{fi} = c_{f0} + c_{ki-1} . \quad (2.25)$$

## 2.2.2 Аналитическое решение уравнений материального баланса на основе интегрального преобразования Лапласа

Для упрощения процедуры анализа и последующего поиска аналитического решения перепишем уравнения (2.9), (2.10) и (2.21) в следующем виде:

$$-\frac{dJ_k(s)}{ds} = p(s) - B(s) , \quad (2.26)$$

$$\frac{dJ_p(s)}{ds} = p(s) - B(s) , \quad (2.27)$$

$$-\frac{d[J_k(s)c_k(s)]}{ds} = \varphi \cdot \frac{B(s)}{\pi'_f} , \quad (2.28)$$

$$\frac{d[J_p(s)c_p(s)]}{ds} = \varphi \cdot \frac{B(s)}{\pi'_f} , \quad (2.29)$$

$$\frac{dp(s)}{ds} = A_p J_p(s) . \quad (2.30)$$

Здесь, принято, что  $B$  величина, равная

$$B = \pi_f (c_k - c_p) . \quad (2.31)$$

Применим прямое преобразование Лапласа к выражению (2.30) [108]

$$L\left[\frac{dp(s)}{ds}\right] = L[A_p J_p(s)] . \quad (2.32)$$

В результате преобразования происходит замена физической переменной  $s$  на комплексную переменную  $\xi$  и получается уравнение

$$\xi \cdot p(\xi) - p_0 = A_p \cdot J_p(\xi). \quad (2.33)$$

Рассмотрим уравнение (2.28). Принимая общеизвестные допущения о том, что селективность определяется по выражению [86, 92]

$$\varphi = \frac{c_\kappa - c_p}{c_\kappa}. \quad (2.34)$$

После несложного математического преобразования можно записать

$$c_\kappa = \frac{c_p}{1 - \varphi}. \quad (2.35)$$

Подставим выражение (2.35) в уравнение (2.28) с использованием (2.31)

$$\frac{dJ_p(s)}{ds} = p(s) - \pi'_f \left[ \frac{c_p}{1 - \varphi} - c_p \right]. \quad (2.36)$$

Рассмотрим в уравнении (2.36) выражение в квадратной скобке:

$$\left[ \frac{c_p}{1 - \varphi} - c_p \right] = \left[ \frac{c_p - c_p + \varphi \cdot c_p}{1 - \varphi} \right] = \frac{\varphi}{1 - \varphi} \cdot c_p. \quad (2.37)$$

Подставим (2.37) в (2.36):

$$\frac{dJ_p(s)}{ds} = p(s) - \frac{\pi'_f \cdot \varphi}{1 - \varphi} \cdot c_p. \quad (2.38)$$

Преобразуем по Лапласу уравнение (2.38) [108]

$$\xi \cdot J_p(\xi) - J_p(0) = p(\xi) - \frac{\pi'_f \cdot \phi}{1 - \phi} \cdot c_p(\xi). \quad (2.39)$$

Для теоретического исследования математического описания изменения концентраций по длине мембранного модуля воспользуемся методом микропроцессов [108].

В соответствии с определением данного метода, расчет нелинейной функции включает в себя следующие основные этапы [108]:

- исходная характеристика нелинейного элемента заменяется ломанной линией с конечным числом прямолинейных отрезков;
- для каждого участка ломаной определяются эквивалентные линейные параметры нелинейного элемента и рисуются соответствующие линейные схемы замещения исходной функции;

- решается линейная задача для каждого отрезка в отдельности.

На основании данной теории можно сделать допущение о том, что на каждом отдельном участке концентрация примесей в пермеате постоянна, а значит постоянна и преобразованная переменная

$$L[const] = \frac{const}{\xi}. \quad (2.40)$$

Таким образом, выражение (2.39) запишем в виде

$$\xi \cdot J_p(\xi) - J_p(0) = p(\xi) - \frac{\pi'_f \cdot \varphi}{1 - \varphi} \cdot c_p \cdot \frac{1}{\xi}. \quad (2.41)$$

Введем обозначение

$$A_0 = \frac{\pi'_f \cdot \varphi}{1 - \varphi} \cdot c_p. \quad (2.42)$$

Выражаем  $p(\xi)$  из уравнения (2.33)

$$p(\xi) = p_0 \cdot \frac{1}{\xi} + A_p \cdot \frac{1}{\xi} \cdot J_p(\xi). \quad (2.43)$$

Выражаем  $p(\xi)$  из уравнения (2.41)

$$p(\xi) = \zeta \cdot J_p(\xi) - J_p(0) + \frac{A_0}{\xi}. \quad (2.44)$$

Приравниваем правые части выражений (2.43) и (2.44)

$$p_0 \cdot \frac{1}{\xi} + A_p \cdot \frac{1}{\xi} \cdot J_p(\xi) = \zeta \cdot J_p(\xi) - J_p(0) + \frac{A_0}{\xi}. \quad (2.45)$$

Решаем относительно  $J_p(\xi)$

$$J_p(\xi) = \frac{(A_0 - p_0)}{(A_p - \xi^2)} - J_p(0) \cdot \frac{\xi}{A_p - \xi^2}. \quad (2.46)$$

Подставляя (2.46) в (2.43), получаем

$$p(\xi) = p_0 \cdot \frac{1}{\xi} + A_p \cdot \frac{1}{\xi} \cdot \left[ \frac{A_0 - p_0}{A_p - \xi^2} - J_p(0) \cdot \frac{\xi}{A_p - \xi^2} \right]. \quad (2.47)$$

Раскроем скобки в выражении (2.47)

$$p(\xi) = p_0 \cdot \frac{1}{\xi} + \frac{A_p \cdot (A_0 - p_0)}{\xi \cdot (A_p - \xi^2)} - J_p(0) \cdot \frac{A_p \cdot \xi}{\xi \cdot (A_p - \xi^2)}. \quad (2.48)$$

Рассмотрим выражения (2.46) и (2.48).

Преобразуем первое слагаемое правой части (2.46), обозначив его для удобства  $[1n]$

$$[1n] = \frac{(A_0 - p_0)}{(A_p - \xi^2)} = \frac{p_0 - A_0}{\xi^2 - (\sqrt{A_p})^2} = \frac{p_0 - A_0}{\sqrt{A_p}} \cdot \frac{\sqrt{A_p}}{\xi^2 - (\sqrt{A_p})^2}. \quad (2.49)$$

Выполним обратное преобразование Лапласа [108]

$$L^{-1}[1n] = \frac{p_0 - A_0}{\sqrt{A_p}} \cdot L^{-1}\left[\frac{\sqrt{A_p}}{\xi^2 - (\sqrt{A_p})^2}\right]. \quad (2.50)$$

Применим к выражению (2.50) табличный метод преобразования [108] и в итоге получаем

$$L^{-1}[1n] = \frac{p_0 - A_0}{\sqrt{A_p}} \cdot sh(\sqrt{A_p} \cdot s). \quad (2.51)$$

Второе слагаемое правой части выражения (2.46)

$$L^{-1}[2n] = -J_p(0) \cdot L^{-1}\left[\frac{\xi}{A_p - \xi^2}\right] = J_p(0) \cdot L^{-1}\left[\frac{\xi}{\xi^2 - (\sqrt{A_p})^2}\right]. \quad (2.52)$$

Отсюда имеем

$$L^{-1}[2n] = J_p(0) \cdot ch(\sqrt{A_p} \cdot s). \quad (2.53)$$

С учетом изложенного, выражение (2.46) в области оригиналов запишем в виде

$$J_p(s) = \frac{p_0 - A_0}{\sqrt{A_p}} \cdot sh(\sqrt{A_p} \cdot s) + J_p(0) \cdot ch(\sqrt{A_p} \cdot s). \quad (2.54)$$

Аналогичное преобразование применим для выражения (2.48).

Первое слагаемое правой части

$$L^{-1}[1n] = L^{-1}\left[p_0 \cdot \frac{1}{\xi}\right] = p_0. \quad (2.55)$$

Рассмотрим третье слагаемое выражения (2.48)

$$[3n] = -J_p(0) \frac{A_p}{A_p - \xi^2} = J_p(0) \cdot \sqrt{A_p} \cdot \frac{\sqrt{A_p}}{\xi^2 - (\sqrt{A_p})^2}. \quad (2.56)$$

Тогда в области оригиналов третье слагаемое (2.56) примет вид

$$L^{-1}[3n] = J_p(0) \cdot \sqrt{A_p} \cdot L^{-1}\left[\frac{\sqrt{A_p}}{\xi^2 - (\sqrt{A_p})^2}\right] = J_p(0) \cdot \sqrt{A_p} \cdot sh(\sqrt{A_p} \cdot s). \quad (2.57)$$

Переходим ко второму слагаемому правой части выражения (2.48)

$$[2n] = \frac{A_p \cdot (A_0 - p_0)}{\xi \cdot (A_p - \xi^2)} = \sqrt{A_p} \cdot (p_0 - A_0) \cdot \left\{ \frac{1}{\xi} \cdot \frac{\sqrt{A_p}}{\xi^2 - (\sqrt{A_p})^2} \right\}. \quad (2.58)$$

Для возвращения в область оригиналов применяем теорему Бореля к выражению в фигурной скобке для умножения изображений [108]:

$$f_1(\xi) \cdot f_2(\xi) = \int_0^s f_1(t) \cdot f_2(s-t) dt. \quad (2.59)$$

В выражении (2.49) введены следующие обозначения:

$$f_1(\xi) = \frac{1}{\xi}; \quad f_2(\xi) = \frac{\sqrt{A_p}}{\xi^2 - (\sqrt{A_p})^2}, \quad (2.60)$$

где  $t$  - переменная в диапазоне от 0 до  $s$ .

Итак, имеем

$$L^{-1}\left[\frac{1}{\xi}\right] = 1. \quad (2.61)$$

Для интеграла запишем

$$L^{-1}[f_1(\xi) \cdot f_2(\xi)] = L^{-1}\left[\frac{\sqrt{A_p}}{\xi^2 - (\sqrt{A_p})^2}\right]. \quad (2.62)$$

Формула для обращения с учетом теоремы Бореля запишется

$$L^{-1}\left[\frac{1}{\xi} \cdot \frac{\sqrt{A_p}}{\xi^2 - (\sqrt{A_p})^2}\right] = \int_0^s sh(\chi) d\chi = \alpha \cdot ch(\chi) \Big|_0^s. \quad (2.63)$$

Итак, мы имеем в оригиналах

$$\int_0^s sh[\sqrt{A_p} \cdot (s-t)] dt. \quad (2.64)$$

Запишем  $\sqrt{A_p}$  в виде

$$\sqrt{A_p} = \frac{1}{R}. \quad (2.65)$$

Тогда выражение (2.64) запишется

$$\int_0^s sh\left[\frac{(s-t)}{R}\right] \cdot d(t). \quad (2.66)$$

Интегрирование (2.66) дает

$$\begin{aligned} -R \cdot R \cdot ch\left(\frac{s-t}{R}\right)_0^s &= -R^2 \left[ ch\left(\frac{s-s}{R}\right) - ch\left(\frac{s}{R}\right) \right] = \\ &= -R^2 \left[ 1 - ch\left(\frac{s}{R}\right) \right] \rightarrow -\frac{1}{A_p} \left[ 1 - ch(\sqrt{A_p} \cdot s) \right]. \end{aligned} \quad (2.67)$$

Подставим выражение (2.67) в (2.58)

$$[2n] = \sqrt{A_p} \cdot (p_0 - A_0) \cdot \left\{ -\frac{1}{A_p} \cdot \left[ 1 - ch(\sqrt{A_p} \cdot s) \right] \right\} = -\frac{(p_0 - A_0)}{\sqrt{A_p}} \cdot \left[ 1 - ch(\sqrt{A_p} \cdot s) \right]. \quad (2.68)$$

С учетом выражений (2.55), (2.67) и (2.68) получаем решение в оригиналах для выражения (2.48)

$$p(s) = p_0 - \frac{(p_0 - A_0)}{\sqrt{A_p}} \cdot \left[ 1 - ch(\sqrt{A_p} \cdot s) \right] + J_p(0) \cdot \sqrt{A_p} \cdot s \cdot sh(\sqrt{A_p} \cdot s). \quad (2.69)$$

Итак, исходная система уравнений (2.9), (2.10) и (2.21) имеет решение в виде системы выражений:

$$\left\{ \begin{aligned} p(s) &= p_0 - \frac{(p_0 - A_0)}{\sqrt{A_p}} \cdot \left[ 1 - ch(\sqrt{A_p} \cdot s) \right] + J_p(0) \cdot \sqrt{A_p} \cdot s \cdot sh(\sqrt{A_p} \cdot s); \end{aligned} \right. \quad (2.70)$$

$$\left\{ \begin{aligned} J_p(s) &= \frac{p_0 - A_0}{\sqrt{A_p}} \cdot sh(\sqrt{A_p} \cdot s) + J_p(0) \cdot ch(\sqrt{A_p} \cdot s). \end{aligned} \right. \quad (2.71)$$

Представленная система выражений (2.70) и (2.71) является очень важной для теоретического анализа и экспериментального исследования гидродинамических и массообменных процессов происходящих в ультрафильтрационных аппаратах. Позволяет решать прямые инженерные задачи по определению производительности аппаратов при известной площади ультрафильтра, так и обратные расчет площади мембранных элементов при заданных технологических режимах.

Чтобы показать тенденции качественного влияния физических характеристик мембраны, площади разделения и осмотического давления на

процесс мембранного разделения растворов на рисунках 2.6 и 2.7 проиллюстрированы результаты тестовых расчетов.

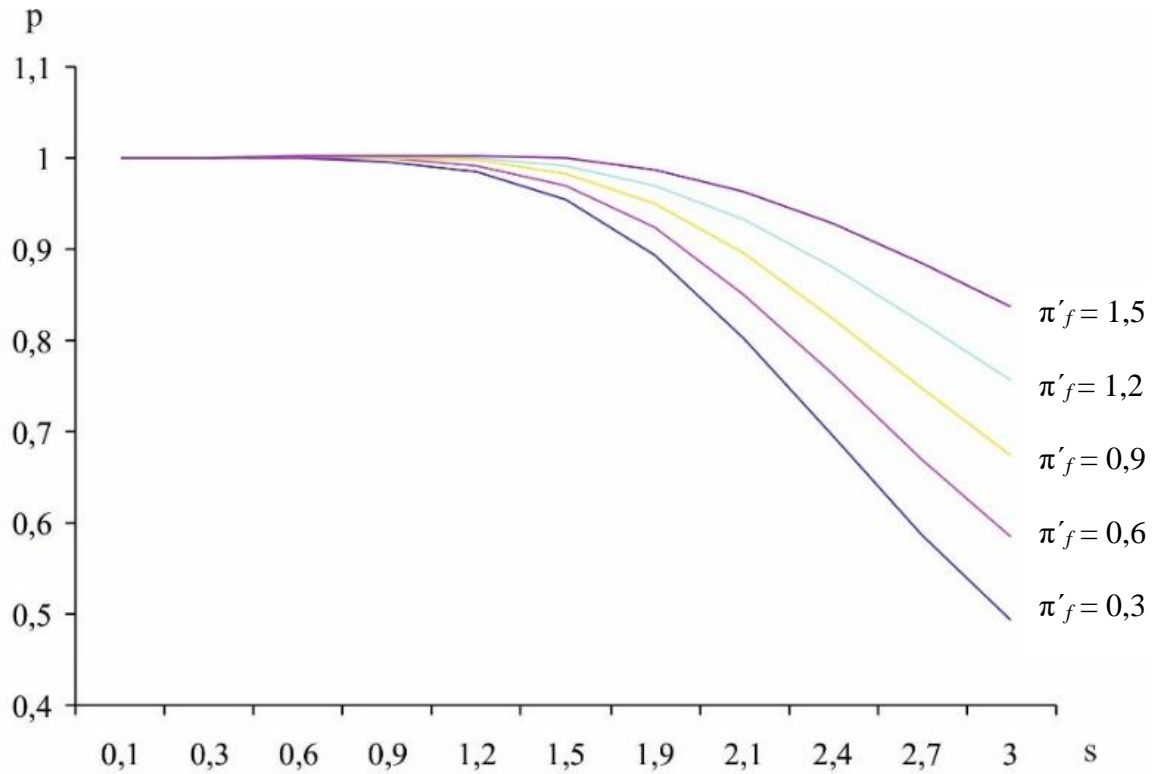


Рисунок 2.6 - Зависимость перепада давления над мембраной от площади  $s$  разделения и осмотического давления  $\pi'_f$  в безразмерных координатах

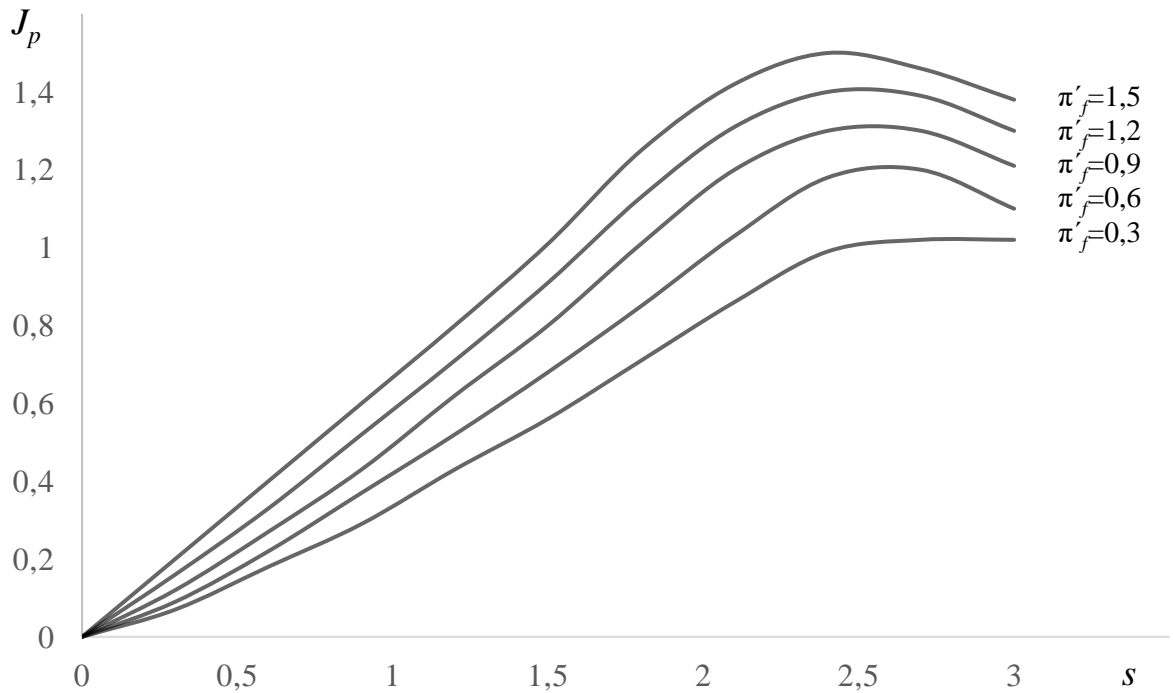


Рисунок 2.7 - Зависимость потока пермеата от площади разделения  $s$  и осмотического давления  $\pi'_f$  в безразмерных координатах

Данные, представленные на рисунках 2.6 и 2.7, наглядно показывают связь изменения перепада давления и потока пермеата от длины канала трубчатой мембраны. Чем больше длина канала и соответственно его площадь, тем больше потери напора и большее количество пермеата проходит через поры мембраны.

На рисунках 2.7 и 2.8 показано влияние коэффициента  $A_p$  на изменение перепада давления и проницаемости от геометрических характеристик мембранного элемента и физико-химических свойств раствора.

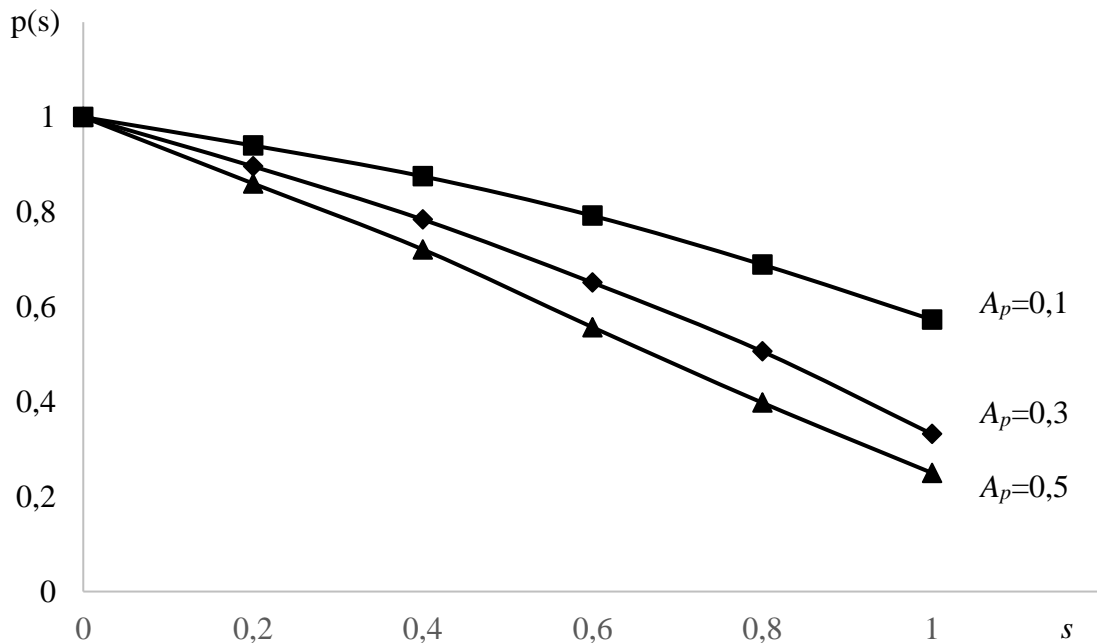


Рисунок 2.7 – Зависимость падения давления от характеристик мембраны и физико-химических свойств раствора по длине канала в безразмерных единицах



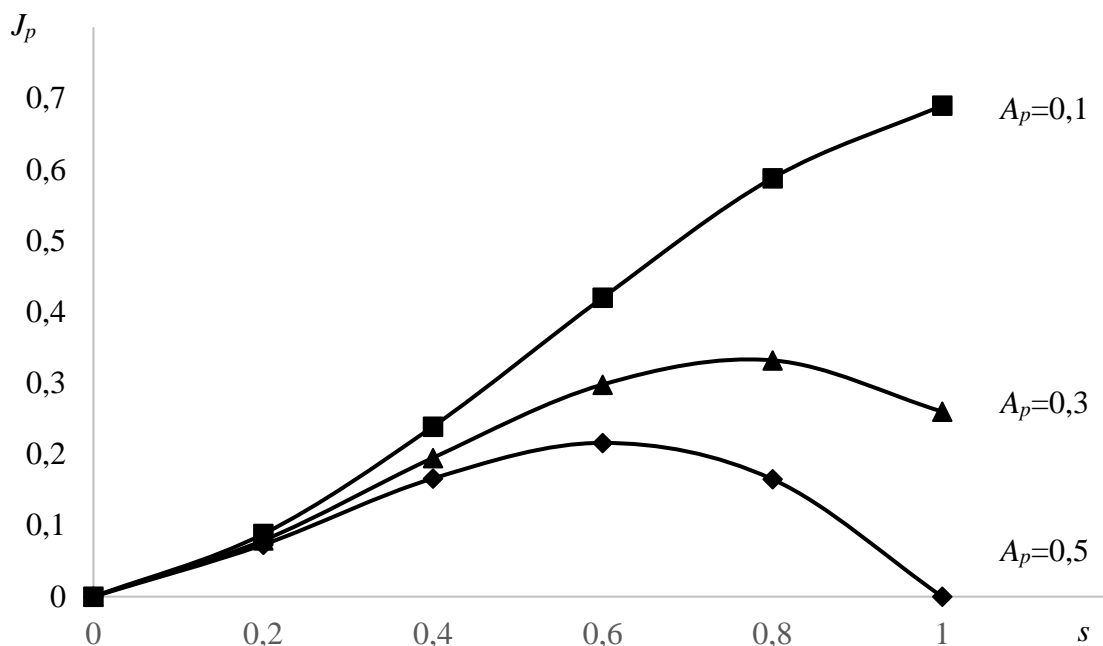


Рисунок 2.8 – Зависимость проницаемости от характеристик мембраны и физико-химических свойств раствора по длине канала в безразмерных единицах

Чем больше коэффициент  $A_p$ , тем выше проницаемость раствора через мембрану и, тем больше потери давления.

Анализ рисунков 2.7 и 2.8 показывает, что в случае высокой проницаемости мембраны ( $A_p = 0,3; 0,5$ ) происходит резкое падение движущей силы процесса разделения (рабочее давление), что приводит к падению проницаемости в конце мембранного элемента практически до нуля.

Таким образом, полученные в результате теоретического исследования система выражений (2.70) и (2.71) в принципе позволяют выбрать оптимальные параметры разделения в зависимости от физико-химических свойств раствора.

## 2.3 Математическая модель физической кинетики в пограничном слое баромембранного процесса

### 2.3.1 Постановка задачи

Как видно из представленного анализа научных работ существует большое количество подходов и методов для описания процессов массопереноса при мембранном разделении растворов, осложненных образованием гелевой поляризации. Многие из них носят оценочный характер, и имеют рассогласования в теоретических и экспериментальных исследованиях [113-131].

Очевидно, что требуются новые подходы к описанию процесса образования гелевого слоя на поверхности мембран, которые могли бы существенно изменить ситуацию в этой области.

Таким образом, теоретическое и экспериментальное исследование процессов ультрафильтрации в трубчатых мембранных модулях с внутренней фильтрующей поверхностью и разработка новых инженерных решений на их основе является актуальной задачей.

В основу предлагаемой математической модели положены теоретические выкладки Ю.И. Дытнерского для процессов обратного осмоса и ультрафильтрации в полволоконных и плоскорамных аппаратах [80, 112].

Математическая модель процесса ультрафильтрации жидкостей, содержащих высокомолекулярные соединения, включает уравнение материального баланса раствора, пермеата и одного из компонентов смеси, а также уравнения сохранения энергии исходной смеси и пермеата [132 -133].

В результате приведенного анализа научной литературы можно сказать, что при размерах пор мембраны меньших, чем молекулы растворенного вещества влияние пограничного слоя является наиболее существенным. Поэтому в разрабатываемой модели степень уменьшения потока пермеата будет рассматриваться в зависимости от изменения пограничного слоя.

Очевидно, что в случае относительно длинной трубы в результате потерь на трение о стенки и отсос растворителя через поры мембраны будут изменяться рабочее давление, скорость объемного потока, концентрация и температура раствора, а значит, и величина толщины осадка будет распределяться по длине трубчатого модуля неравномерно.

Рассмотрим процесс ультрафильтрации как нестационарный, изменения всех переменных учтем через толщину осадка.

Весь процесс разделения продолжительностью  $t_{\Pi}$  разбивается на  $n_{\delta}$  частей в зависимости от свойств и характеристик процесса разделения

$$t_i = \frac{t_{\Pi}}{n_{\delta}} . \quad (2.72)$$

В пределах каждого интервала процесс рассматривается как стационарный. Скорость образования слоя геля в пределах каждого интервала принимается постоянной [80].

$$\sigma = \frac{dS_{\delta}}{dt} . \quad (2.73)$$

Для всех  $n_{\delta}$  участков для каждого  $t$  рассчитываются концентрации и расходы пермеата, а также скорости образования осадка и его толщины. Для первого интервала времени мембрана считается чистой  $S_{\delta} = 0$ . По истечении времени толщина слоя осадка  $S_{\delta} = \sigma \cdot t$ . Таким образом, высота свободного сечения в трубке будет равна  $r - S_{\delta}$  [80].

Квазистационарность процесса также предполагает дискретность изменения параметров, зависящих от толщины слоя осадка по длине мембранного элемента. Для достижения необходимой точности расчета трубчатый канал длиной  $L$  разбивается на  $m_{\delta}$  равных участков длиной  $l$ .

$$l_i = \frac{L}{m_{\delta}} . \quad (2.74)$$

Тогда исследованию подлежат  $m_{\delta}$  равных участков, для которых будет рассчитан слой осадка в каждом временном интервале  $n_{\delta}$ . Все параметры и

характеристики принимаются постоянными по длине и диаметре каждого участка. Схема направления движения потоков представлена на рисунке 2.9.

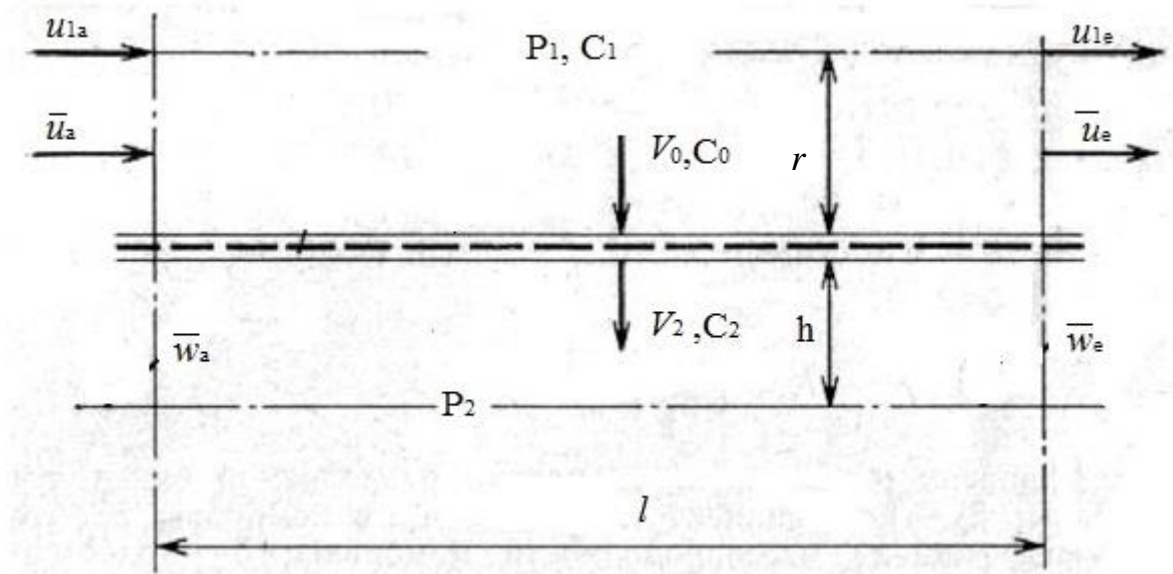


Рисунок 2.9 - Схема для вывода уравнений материального баланса

### 2.3.2 Математическое моделирование процесса ультрафильтрации

Уравнение материального баланса исходного раствора

$$\rho_1 \cdot \bar{u}_e = \rho_1 \cdot \bar{u}_a - \rho_0 \cdot V_0 \cdot \frac{l}{(r - \delta_s)}, \quad (2.75)$$

где  $\rho_1$  - плотность раствора в середине напорного канала элементарного участка, кг/м<sup>3</sup>;

$\rho_0$  - плотность раствора вблизи стенки напорного канала, кг/м<sup>3</sup>;

Разделим правую и левые части уравнения (2.75) на  $\rho_1 \cdot \bar{u}_a$  и введем величину  $\theta$ , представляющую собой безразмерный коэффициент пропорциональности уменьшения объема раствора в процессе фильтрации

$$\theta = \frac{\rho_0 \cdot V_0 \cdot l}{\left[ \rho_1 \cdot \bar{u}_a \cdot (r - \delta_s) \right]}. \quad (2.76)$$

Тогда уравнение (2.75) после преобразований запишется в виде

$$u_e = u_a(1 - \theta). \quad (2.77)$$

Уравнение материального баланса пермеата

$$\rho_2 \cdot \bar{w}_e = \rho_2 \cdot \bar{w}_a + \frac{\rho_2 \cdot V_2 \cdot l}{h}. \quad (2.78)$$

Используем обозначение  $\varphi$  селективности мембраны

$$\varphi = \frac{V_2 \cdot l}{w_e \cdot h}. \quad (2.79)$$

Тогда уравнение (2.78) после преобразований запишется в виде

$$\bar{w}_e = \frac{\bar{w}_a}{(1 - \varphi)}. \quad (2.80)$$

На характеристики процесса ультрафильтрации, а значит и на эффективность работы аппарата в целом большое влияние оказывают гидравлическое сопротивление потоку в напорном и дренажном каналах. Изменение давления в напорном канале было определено в разделе 2.3.2 и описывается уравнением (2.70) [111]. Для определения потери давления в дренажном канале воспользуемся энергетическим балансом, учитывающим изменение гидростатического давления по длине канала со следующими допущениями: давление по высоте напорного канала и продольную скорость  $w$  в дренажном канале принимаем постоянными; изменение кинетической энергии в виду малых продольных скоростей не учитываем (рис. 2.7) [80].

$$P_{2a} \int_0^{h(a)} w(y) dy = P_{2e} \int_0^{h(e)} w(y) dy + \Delta P_{2g} \cdot w \cdot h + P_2 \cdot V_2 \cdot l, \quad (2.81)$$

где  $\Delta P_{2g}$  – потери давления на трение и местные сопротивления (работа диссипации).

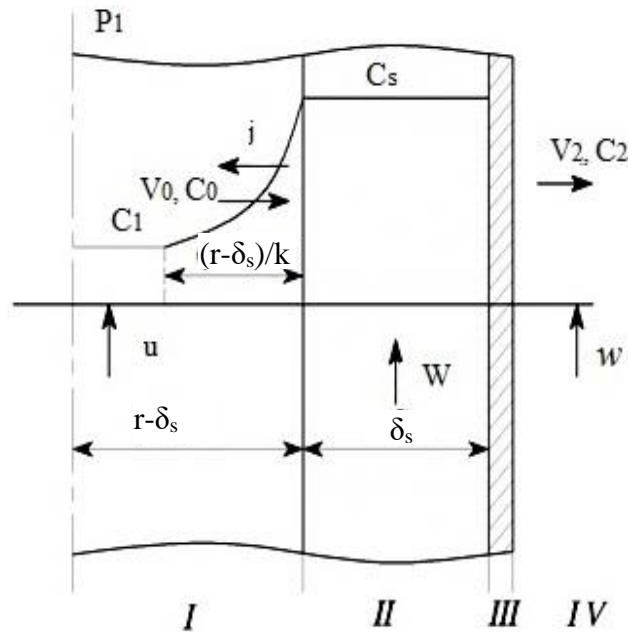
Определение потери давления на трение в дренажном канале напрямую затруднительно в связи с неоднородностью диаметров, размеров пор и их кривизны, а также вследствие их деформации под действием рабочего давления. В этом случае, оперируя понятием коэффициента фильтрации  $K_f$  получаем

$$\Delta P_{2g} = \frac{w_e \cdot b_2}{K_f}. \quad (2.82)$$

После интегрирования и преобразования выражения (2.81) получаем

$$P_{2e} = P_{2a} \cdot (1 - \varphi) + P_2 \cdot \varphi - \Delta P_{2g}. \quad (2.83)$$

При ультрафильтрации необходимо учитывать диффузионный поток  $j$  растворенного вещества, направленный от мембраны к оси канала (рис.2.10)



[80].

Рисунок 2.10 - Схема процесса ультрафильтрации:

I – исходная коллоидная система; II – слой осадка (геля); III – мембрана;  
IV – пермеат

Движение вещества у поверхности мембраны осуществляется как диффузионным потоком  $j$ , так и конвективным  $C_0 V_0$ , а отвод только конвективным потоком  $C_2 V_2$ .

Тогда уравнение материального баланса растворенного вещества, подходящего к поверхности мембраны в напорном канале и уходящего в пермеата с обратной ее стороны запишется в виде

$$C_0 V_0 - j = C_2 \cdot V_2. \quad (2.84)$$

Диффузионный поток у поверхности раздела фаз  $j$  определяется законом Фика [56] и концентрационным профилем

$$j = -D \cdot \left( \frac{dC}{dy} \right)_{y=0} = (C_s - C_1) \cdot \frac{a_2 \cdot b_2 \cdot k \cdot D}{(r - \delta_s)}. \quad (2.85)$$

$$k = \delta / \Delta. \quad (2.86)$$

$$a_2 = 1.18 \cdot \left( 1 + 0.461 \frac{\delta}{r} \right) \cdot \left( 1 + 0.0369 \cdot \text{Re}_v \right), \quad (2.87)$$

$$b_2 = 1.46 \cdot \left( 1 - 206 \frac{\delta}{r} \right) \cdot \left( 1 - 0.0084 \cdot \text{Re}_v \right). \quad (2.88)$$

Число Рейнольдса  $\text{Re}$  в формулах (2.87) и (2.88) определяется выражением

$$\text{Re}_v = \frac{V_0 \cdot r}{\nu_0}. \quad (2.89)$$

Скорость пермеата и его концентрация определяются по формулам:

$$V_2 = K_f \cdot (P_1 - P_2); \quad (2.90)$$

$$C_2 = C_1 \cdot [1 - \phi]. \quad (2.91)$$

Чтобы замкнуть математическую модель, определяется выражение для расчета скорости образования осадка  $\sigma$ . Для этого необходимо записать уравнение материального баланса раствора и растворенного вещества с учетом диффузионного потока и движения осадка вдоль мембраны в пограничном слое (рис.2.11) [132].

Для контрольного объёма  $a_0 a_s e_s e_0$  (рис.2.11) материальный баланс растворённого вещества имеет вид

$$(V_0 \cdot C_s - j) \cdot l + \bar{w}_{1a} \cdot C_s \cdot \delta_{sa} = V_2 \cdot C_2 \cdot l + \bar{w}_{1e} \cdot C_s \cdot \delta_{se} + \sigma \cdot C_s \cdot l. \quad (2.92)$$

Материальный баланс раствора примет вид

$$V_0 \cdot \rho_s \cdot l + \bar{w}_{1a} \cdot \rho_s \cdot \delta_{sa} = V_2 \cdot \rho_2 \cdot l + \bar{w}_{1e} \cdot \rho_s \cdot \delta_{se} + \sigma \cdot \rho_s \cdot l. \quad (2.93)$$

Для контрольного объёма  $a_1 e_1 a_s e_s$  (рис.2.11) материальный баланс растворённого вещества запишется в виде

$$u_{1a} \cdot C_a \cdot (r - \delta_{sa}) - u_{1e} \cdot C_e \cdot (r - \delta_{se}) = (V_0 \cdot C_s - j) \cdot l. \quad (2.94)$$

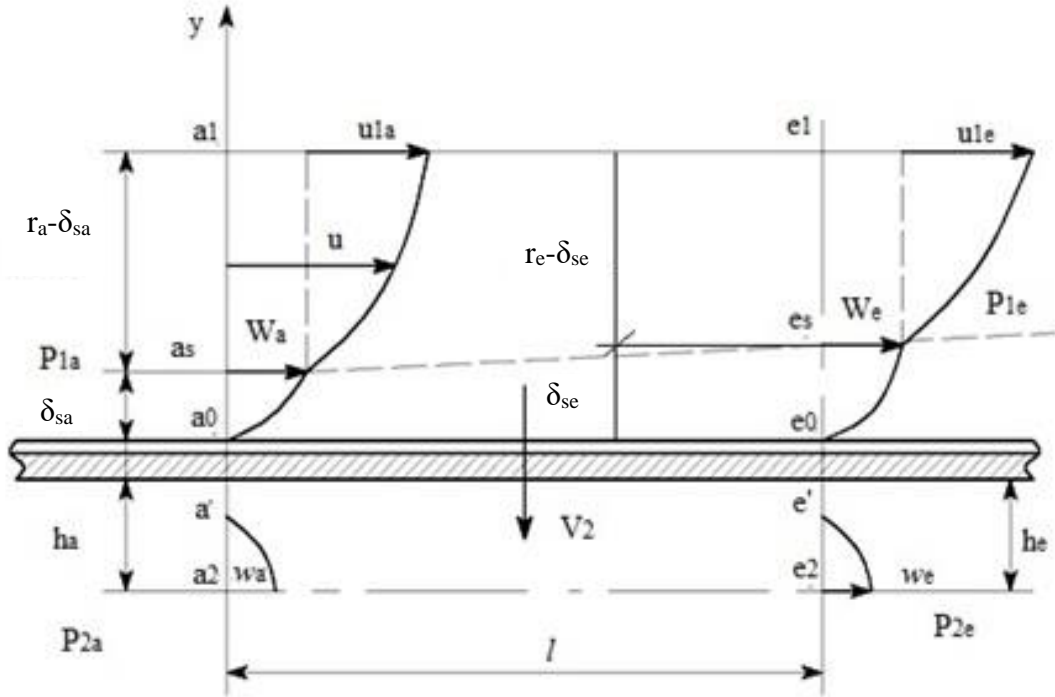


Рисунок 2.11 - Схема к выводу уравнений материального баланса раствора и растворенного вещества:  $u$  - скорость потока раствора, м/с;  $W$  - скорость движения геля, м/с;  $w$  - скорость пермеата, м/с; индексами обозначены: 0 - осадок у поверхности мембраны; 1 - ядро потока; 2 - пермеат

Неизвестными в уравнениях (2.92, 2.93, 2.94) являются  $j$ ,  $V_0$ ,  $\sigma$ . Решая их совместно, получим:

$$j = V_2 \cdot \rho_2 \cdot \frac{\left[ C_s - \left( \frac{\rho_s}{\rho_2} \right) \cdot C_2 \right]}{\rho_s}; \quad (2.95)$$

$$V_0 - \frac{j}{C_s} = \frac{\left[ u_{1a} \cdot C_a \cdot (r - \delta_{sa}) - u_{1e} \cdot C_e \cdot (r - \delta_{se}) \right]}{l \cdot C_s}; \quad (2.96)$$

$$\sigma = V_0 - \frac{j}{C_s} - \frac{V_2 \cdot C_2}{C_s} - \left( \bar{w}_1 \cdot \delta_s \right)_x. \quad (2.97)$$



После определения  $j$  из уравнения (2.85) находим значение параметра  $k$

$$k = \frac{j \cdot (r - \delta_s)}{a_2 \cdot b_2 \cdot D \cdot (C_s - C_1)}. \quad (2.98)$$

Затем находим приведённую концентрацию [132]

$$\tilde{C}_e = \frac{w_1}{u_1} \int_0^{1/k} C(\eta) d\eta + C_1 \cdot \left(1 - \frac{1}{k}\right) + \int_0^{1/k} u(\eta) \cdot C(\eta) \cdot d\eta + C_1 \cdot \int_{1/k}^1 u(\eta) \cdot d\eta. \quad (2.99)$$

В работе [80] предложена общая формула для расчета профиля скорости в безразмерном виде

$$u(\eta) = \frac{u(y)}{u_1} = A \cdot \exp(-a\eta) \cdot \sin(b\eta), \quad (2.100)$$

где  $u(\eta) = 1$  при  $\eta \leq 1$ ;

$\eta$  - безразмерная ордината осадка, начало которой находится

на поверхности слоя осадка, изменяется в пределах  $\eta = (0, 1)$ .

Безразмерная ордината определяется из соотношения [132]

$$\eta = \frac{y}{r - \delta_s}. \quad (2.101)$$

Для определения функции изменения концентрации по оси ординат (рис. 2.11) можно воспользоваться аналогией переноса импульса и массы [132]. При равенстве значений кинематической вязкости и коэффициента диффузии и при безградиентном течении потока в продольном направлении профиль безразмерной концентрации растворенного вещества по высоте канала должен совпадать с профилем безразмерной скорости. Тогда профиль концентраций можно аппроксимировать функцией, аналогичной функции распределения скорости [132]

$$C(\eta) = \frac{C(y) - C_0}{C_0 - C_1} = A \cdot \exp(-a\eta) \cdot \sin(b\eta). \quad (2.102)$$

В формуле (2.91)  $C(\eta) = 1$  при  $\eta \geq 1/k$  и безразмерная ордината находится в интервале  $\eta = (0, 1/k)$ .

Затем из выражений (2.95) и (2.96) определяются значения поперечной составляющей скорости движения потока в напорном канале  $V_0$  и скорости образования осадка  $\sigma$ .

Предложенная математическая модель может использоваться для расчетов ультрафильтрации при минимуме информации о свойствах раствора.

Для расчета скорости фильтрования  $V_2$  и селективности  $\phi$  мембран, коэффициентов извлечения  $K_e$  и очистки раствора  $K_o$ , суммарного объема и средней концентрации пермеата при заданных значениях рабочего давления  $P_1$ , начальной концентрации раствора  $C_1$  и его температуры, физико-химических свойств растворенного вещества и раствора -  $D$ ,  $\eta$ ,  $\rho$  геометрических размеров мембранного аппарата -  $r$ ,  $L$ , скорости движения раствора в напорном канале, необходимо экспериментально определить изменение проницаемости  $K_f$  и селективности  $\phi$  в элементе и представить их в виде регрессионных уравнений.

Таким образом, полученные зависимости позволяют выбрать такие значения параметров процесса ультрафильтрации коллоидных смесей, чтобы получить оптимальные результаты при заданных ограничениях.

## 2.4 Влияние турбулентной диффузии частиц на образование осадка на полупроницаемых поверхностях

### 2.4.1 Постановка задачи

Очень хорошо исследованы и изучены явления КП и ГП – это обратимые и стационарные явления. Влияние их на процесс ультрафильтрации можно уменьшать различными методами [71, 81, 88, 92, 132]. При этом удельная производительность мембраны после формирования слоя КП и затем слоя ГП может снизиться, но дальше изменяется незначительно (рис. 1.25) [79].

Однако на практике часто наблюдается непрерывное снижение производительности.

Причиной неуклонного падения проницаемости является образование осадков (отложений) на поверхности мембраны.

В пункте 2.3 главы 2 данной научной работы было предложено математическое моделирование процесса баромембранного разделения с учетом образования осадка на поверхности мембраны. Однако нет стройной научной теории о процессе формирования слоя осадка в пограничном слое мембраны.

Основными элементами осадка являются гетерогенные частицы, которые уже присутствуют в перерабатываемом растворе – коллоидные и взвешенные неорганические и органические вещества (гидроокиси металлов, оксиды, песок –  $\text{SiO}_2$ , микроорганизмы, ассоциаты органических веществ и ВМС, различная пыль и т.п.), адсорбируемые на материале мембраны вещества – гуминовые соединения, белки, другие макромолекулы, ПАВ, которые формируют мономолекулярные блокирующие слои [71, 81, 92, 132, 138, 139].

Интенсивность формирования и прочность удержания отложений на мембране зависит от заряда поверхности, степени ее гидрофильности, наличия условий для зарождения кристаллообразования, размеров частиц и пор, концентрации частиц, температуры и рН, возможности полимеризации на поверхности и др. факторов. Общей теории этих процессов не существует, поэтому в инженерных расчетах пользуются экспериментальными методами оценки падения производительности мембраны [92, 138-144].

В результате проведенного анализа научной литературы [145 - 157] автор считает, что перспективный математический аппарат способный адекватно описать процесс образования осадка на поверхности мембраны можно заимствовать из исследований явлений турбулентного переноса тонкодисперсных частиц в аэрозолях и жидких фазах и осаждение их на ограничивающих стенках.

Гидродинамика взвешенных частиц в турбулентной среде отличается большой сложностью и интенсивностью. Это обусловлено тем, что частицы реагируют на беспорядочные турбулентные пульсации среды и совершают под

их влиянием пульсационные (колебательные) движения относительно несущих их молей и беспорядочные перемещения вместе с молекулами среды.

Для объяснения механизма и расчёта скорости этого вида осаждения, предложен ряд теоретических моделей. В зависимости от принятого основного механизма различают: модели продольного скольжения частиц [145, 146]; свободно-инерционные модели, в основу которых положена концепция свободного инерционного выброса частиц из пристенных турбулентных вихрей [147]; конвективно-инерционные, которые связывают процесс осаждения с инерционными эффектами при вторжении крупномасштабных вихрей в пограничный слой [148-151]; подъёмно-миграционные, связывающие осаждение с их подъёмной миграцией и инертностью [152]; эффективно-диффузионные, исходящие из предположения, что в пристеночной области коэффициент турбулентной диффузии частиц выше коэффициента турбулентной диффузии несущей среды за счёт инертности [153-156] и другие, менее чётко выраженные модели [157].

Одна из концепций свободного инерционного движения частиц из турбулентного потока к стенке сводится к утверждению, что в пристеночной области турбулентного потока имеет место инерционный выброс частиц из несущих их турбулентных вихрей в направлении стенки.

Вблизи ламинарной прослойки (т.е. при приближении к вязкому подслою) интенсивность пульсации турбулентных вихрей снижается, а взвешенные частицы в силу инерции продолжают свой путь через заторможенный слой вплоть до стенки.

Результаты, полученные с использованием перечисленных выше теоретических моделей, часто противоречивы и не позволяют достоверно оценить скорость или интенсивность турбулентного осаждения частиц.

Ключ к пониманию механизма и расчёту скорости турбулентно-инерционного осаждения даёт явление поперечной миграции частиц к поверхности канала, подробно изложенной в работе [150].

Решение задачи о свободном движении частицы в жидкости, основное влияние на которое оказывает вязкость среды было найдено теоретическим путем Габриэлем Стоксом на основе решения дифференциальных уравнений гидродинамики применительно к частному случаю движения шара очень малого размера с малой скоростью [151, 158]

$$F_c = -3 \cdot \pi \cdot \mu \cdot d_q \cdot u_i, \quad (2.103)$$

где  $\mu$  - коэффициент динамической вязкости жидкости, Па·с;

$d_q$  - диаметр частицы, м

$u_i$  - скорость поперечного перемещения (турбулентной миграции) частицы, м/с.

Увеличение размеров частиц и скорости потока приводит к образованию турбулентности, появлению сил инерции и нарушению линейности закона Стокса (2.92). Физическая основа появления миграции частиц в сторону стенки заключается в следующем: мелкая, легко увлекаемая средой частица, в ходе движения среды совершает идентичное движение практически с тем же ускорением  $\alpha_i$ , что и среда. Если масса частицы равна  $m_q$ , то это означает, что частица обладает инерционной силой, равной

$$F_i = m_q \alpha_i. \quad (2.104)$$

При колебательном движении к стенке частица попадает в область пониженных скоростей среды и опережает движение турбулентных пульсаций среды в силу своей инерции. В результате, после нескольких колебаний частица смещается к стенке.

Наиболее известное уравнение для определения сопротивления частицы в этом случае [151]

Оценочные расчёты скорости турбулентной миграции с использованием эмпирических зависимостей показывают, что для высокодисперсных частиц, полностью увлекаемых турбулентными пульсациями, при обычных значениях основных параметров течения, ускорение в поперечном направлении многократно превосходит ускорение свободного падения [151]. Следовательно,

скорость миграции может значительно превышать скорость гравитационного осаждения.

В реальных условиях движение частицы складывается из множества периодических свободных инерционных пробегов частицы, совершаемых ею в ходе совместного движения с пульсациями среды со случайной частотой и амплитудой скорости, и описывается уравнением, которое для моногармонических пульсаций в радиальном направлении принимает вид [20]

$$\frac{d^2 y}{dt^2} + \frac{1}{\tau_p} \frac{dy}{dt} = \frac{V(y_0)}{\tau_p} \sin(\omega \cdot t). \quad (2.105)$$

Дифференциальное уравнение (4) с начальными условиями  $y = y_0$  и  $dy/dt=0$  при  $t=0$  в общем случае может решаться только численными методами.

Среднее по периоду пульсаций значение скорости миграции равно [20]

$$u_t(y_0) = -\frac{1}{2} \cdot \mu_p \cdot \tau_p \cdot V(y_0) \frac{dV(y_0)}{dy}. \quad (2.106)$$

После перехода к безразмерным значениям входящих в (2.106) параметров [151]

$$u_t^+(y_0^+) = \frac{u_t(y_0)}{u^*}; \quad \tau^+ = \frac{\tau_p \cdot u^*}{\nu}; \quad V^+(y^+) = \frac{V(y_0)}{u^*}; \quad uT^+ = \frac{T_E \cdot u^{*2}}{\nu}. \quad (2.107)$$

Для определения безразмерной скорости турбулентной миграции частиц Е.П. Медников предлагает выражение [151]:

$$u_t^+(y_0^+) = -\frac{1}{2} \cdot \mu_p^2 \cdot \tau^+ \cdot V^+(y_0^+) \frac{dV^+(y^+)}{dy^+}. \quad (2.108)$$

Безразмерное миграционное смещение частицы в этом случае определяется формулой [151]

$$\Delta y_t^+(y_0^+) = u_t^+(y_0^+) T^+. \quad (2.109)$$

Решение уравнения (2.108) позволяет получить в первом приближении обобщённую кривую распределения значений скорости турбулентной миграции частиц по поперечному сечению потока, в котором распределение поперечной составляющей пульсационной скорости среды описывается выражениями [151]:

$$w^+(y^+) = A(y^+)^{3/2} \exp(-0,05y^+) \text{ для } y^+ \leq y_i^+; \quad (2.110)$$

$$w^+ y^+ = \frac{y^+}{\frac{0,53}{R^+} y^{+2} + 0,85y^+ + 14}, \quad (2.111)$$

Уравнение (2.108) можно представить в виде

$$u_t^*(y_0^+) = -\frac{u_t^+(y_0^+)}{\frac{1}{2} \cdot \mu_p^2 \cdot \tau^+}. \quad (2.112)$$

При  $y^+ \leq y_i^+$ , когда безразмерная пульсационная скорость среды описывается формулой (2.110), а её ускорение равно

$$\frac{dw^+(y^+)}{dy^+} = A(y^+)^{1/2} \exp(-0,05y^+)(1,5-0,05y^+), \quad (2.113)$$

$$u_t^*(y_0^+) = 2A^2 y^{+2} \exp(-0,05y^+) \cdot (1,5-0,05y^+). \quad (2.114)$$

При  $y^+ > y_i^+$ , когда пульсационная скорость среды описывается формулой (2.110), а её ускорение имеет вид [151]

$$\frac{dw^+(y^+)}{dy^+} = \frac{14 - \left(\frac{0,53}{R^+}\right)y^{+2}}{\left(\frac{0,53}{R^+}y^{+2} + 0,85y^+ + 14\right)^2}; \quad (2.115)$$

$$u_t^*(y_0^+) = \frac{14y^+ - \left(\frac{0,53}{R^+}\right)y^{+3}}{\left(\frac{0,53}{R^+}y^{+2} + 0,85y^+ + 14\right)^3}. \quad (2.116)$$

Совместно обе зависимости дают обобщённую кривую распределения значений скорости турбулентной миграции малых частиц по поперечному сечению потока. Экспериментально установлено, что максимальное значение скорости поперечной турбулентной миграции частиц  $(u_t)_{\max}$  приходится на координату  $y^+ \approx 12,68$  (т.е. вблизи вязкого подслоя) [151]

$$(u_t)_{\max} = 39,18 \cdot A^2 \cdot \mu_p^2 \cdot \tau^+ \cdot u^* \approx 0,015 \cdot \mu_p^2 \cdot \tau^+ \cdot u^*. \quad (2.117)$$

При увеличении координаты  $y$  эффективная и средняя скорость миграции быстро уменьшаются. Расчёт можно ограничить областью, в которой их абсолютное значение существенно отличается от нуля [151]

$$u_t = 0, \text{ при } y_{кр} = 5,14 \sqrt{\frac{u^* \cdot r}{\nu}}. \quad (2.118)$$

Таким образом, турбулентная миграция, вызванная действием градиента скорости поперечных турбулентных пульсаций, оказывает сильное влияние на частицы диаметром менее 100 мкм, значительно превышает скорость осаждения и соизмерима со скоростью среды. Она действует в пограничном слое в противоположном направлении к действию подъёмной миграции, инициируемой продольными пульсациями.

Частица, взвешенная в турбулентном потоке, тем точнее следует за пульсациями среды, чем меньше её радиус и плотность, чем больше вязкость среды и ниже частота её пульсаций [158].

В результате, весь спектр осаждающихся частиц можно разделить на три основные группы:

I группа - частицы, полностью увлекаемые турбулентными пульсациями среды. Их диаметр должен удовлетворять условию

$$d_u \leq 0,3 \sqrt{\frac{\mu}{\pi \cdot \rho_u \cdot \lambda_{fm}}} = 0,134 \sqrt{\frac{r \cdot \mu}{\rho_u u^*}} = 0,134 \sqrt{\frac{r \cdot \mu}{\rho_u \cdot u \cdot \left(\frac{\lambda_{fm}}{2}\right)}}. \quad (2.119)$$

II группа - частицы, обладающие некоторой инерционностью по отношению к увлечению турбулентными пульсациями

$$0,134 \sqrt{\frac{r \cdot \mu}{\rho_u u^*}} < d_u < 13,4 \sqrt{\frac{r \cdot \mu}{\rho_u u^*}}. \quad (2.120)$$

III группа - частицы, не увлекаемые турбулентными пульсациями среды; должна удовлетворять условию

$$d_u \geq 30 \sqrt{\frac{\mu}{\pi \cdot \rho_u \cdot \lambda_{fm}}} = 13,4 \sqrt{\frac{r \cdot \mu}{\rho_u u^*}}. \quad (2.121)$$



Каждая группа частиц характеризуется действием на них определённых сил и факторов, и тем самым определённым поведением в турбулентном потоке.

Следует отметить, что динамическую скорость  $u^*$ , коэффициент трения  $\lambda_{fm}$  в выражениях (2.119) - (2.121) необходимо вычислять с учетом шероховатости разделяющей поверхности мембраны, вызванную КП, ГП и осевшими дисперсными частицами (рис. 2.12) [158].

Для этого можно использовать известные полуэмпирические зависимости и диаграммы [159]

$$\lambda_{fm} = 0,11 \left( \frac{\kappa_{\Sigma}}{d} + \frac{68}{Re} \right)^{0,25}. \quad (2.122)$$

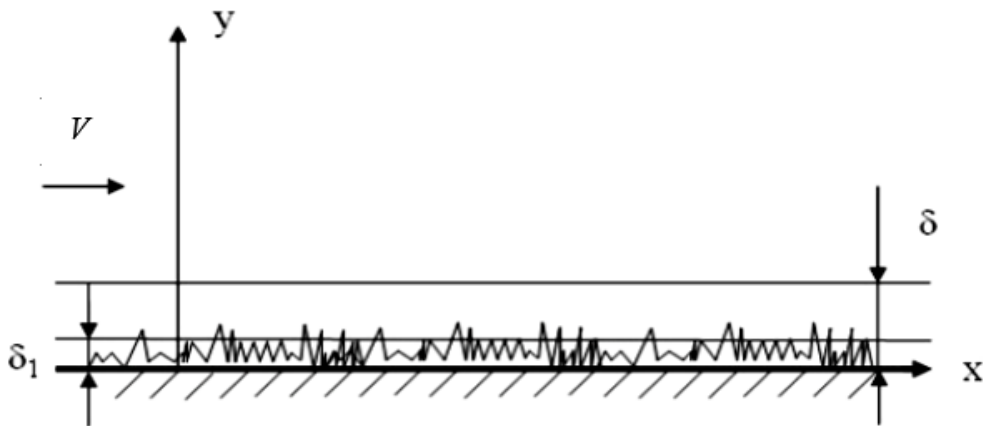


Рисунок 2.12 - Физическая картина турбулентного течения по шероховатой поверхности (т.е. с наличием осевшей дисперсной фазы)

Однако в нашем случае необходимо сделать уточнение, так как гидродинамический поток проходит в цилиндрической трубе с пористыми стенками при равномерном круговом (по всему периметру) оттоке. Коэффициент сопротивления трения будет изменяться вследствие изменения вдоль пути скорости потока и числа  $Re$ . [111, 112].

В случае ламинарного течения коэффициент  $\lambda$  вычисляется на основе формулы, полученной П.И. Быстрым и В.С. Михайловым и доработанной А.Д. Альштулем [160]:

$$\lambda_{\lambda} = \frac{32 \cdot (3 + \bar{\alpha}_0)}{\text{Re}_0 \cdot (1 - \alpha_0 \cdot \frac{x}{l})}, \quad (2.123)$$

$$\alpha_0 = 1 - \frac{u_{\kappa}}{u_0} = \frac{u_p \cdot \varepsilon}{u_0}. \quad (2.124)$$

Локальный коэффициент сопротивления трения в случае турбулентного течения [159]:

$$\lambda_{\lambda} = \lambda_{fm} + \frac{5,54 \cdot \varepsilon \cdot u_p}{u} + \frac{N_v \cdot u}{\varepsilon \cdot u_p} \cdot \left(1 - \frac{u}{u_0}\right); \quad (2.125)$$

$$u = u_0 \cdot (1 - 0,5\alpha_0); \quad (2.126)$$

$$N_v = 0,0256 \cdot B \cdot \left(\frac{\varepsilon \cdot u_p}{u}\right)^{0,435}. \quad (2.127)$$

В выражении (2.127)  $B$  – эмпирический коэффициент, зависящий от изменения коэффициента сопротивления трения при оттоке жидкости через стенки канала [159]

$$B = \frac{\lambda_{\varepsilon} - \lambda_{fm}}{0,2 - \lambda_{fm}}. \quad (2.128)$$

Величина  $\lambda_{\varepsilon}$  находится из выражения [159]

$$\lg \lambda_{\varepsilon} = \lg \lambda \exp(-6,63 \cdot \varepsilon^3). \quad (2.129)$$

Целью исследования является разработка модели образования осадка на поверхности разделения ультрафильтрационной мембраны путем адаптации теории турбулентной диффузии частиц из ядра потока на ограждающие стенки.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- определить возможный размер частиц осаждения;

- определить коэффициенты турбулентной миграции частиц на стенки мембраны;
- определить интенсивность осаждения частиц различных размеров, и их физико-механических свойств.

#### 2.4.2 Моделирование интенсивности осаждения частиц из турбулентного потока

Скорость миграции  $u_t$  характеризует интенсивность осаждения частиц из турбулентного потока на стену канала

$$u_t = j / c. \quad (2.130)$$

Тогда удельный поток частиц к стенке  $j$  (кг/(м<sup>2</sup>с)) определится по уравнению

$$j = u_t \cdot c. \quad (2.131)$$

Выражение (2.131) является аналогом известного уравнения массоотдачи [161]

$$j = \beta_d \cdot \Delta c. \quad (2.132)$$

Отсюда следует, что для процесса осаждения тонкодисперсных частиц справедливо равенство

$$u_t = \beta_d. \quad (2.133)$$

Теоретические методы определения коэффициента переноса дисперсной фазы  $\beta_d$  позволят выполнять расчеты по осаждению частиц на стенки мембраны с минимальным привлечением экспериментальных данных.

Используем известный подход, когда турбулентное осаждение мелкодисперсной фазы рассматривается как разновидность диффузионного процесса с использованием обычных уравнений из теории массопередачи.

Для очень малых частиц I группы ( $\omega_E \cdot \tau_p \ll 1$ ) их движение практически ничем не отличается от движения несущих турбулентных вихрей среды и тогда

$D_{\text{ч}} = D_{\text{СР}}$ , где  $D_{\text{ч}}$ ,  $D_{\text{СР}}$  - коэффициенты турбулентной диффузии частиц и среды,  $\text{м}^2/\text{с}$ .

Запишем удельный поток частиц, используя аналог первого закона Фика [56]

$$j = -(D_{\text{ч}} + D_{\text{Бр}}) \frac{dc}{dy}. \quad (2.134)$$

Сопротивление переносу частиц в пристенном слое с учетом броуновской и турбулентной диффузии запишем в виде

$$\frac{1}{\beta_d} = \int_0^{\delta} \frac{j^* dy}{D_{\text{ч}} + D_{\text{Бр}}}. \quad (2.135)$$

Для частиц II группы (2.120) коэффициент турбулентной диффузии частиц можно определить по выражению [151]

$$D_{\text{ч}} = \frac{D_{\text{СР}}}{1 + \omega_E \tau_p}. \quad (2.136)$$

Обычно с небольшой погрешностью допускают [151]

$$D_{\text{СР}} \approx \nu_T. \quad (2.137)$$

В выражении (2.136) угловая частота турбулентных низкочастотных пульсаций энергоемких вихрей и время релаксации определяются по выражениям [151]

$$\omega_E = \frac{u^*}{0,1r}, \quad \tau_p = \frac{\rho \cdot d_{\text{ч}}^2}{18 \cdot \mu}. \quad (2.138)$$

Очень маленькие частицы подвержены воздействию броуновского (теплового) движения молекул. Перемещение частиц в этом случае описывается уравнением Эйнштейна, согласно которому средний квадрат смещения частицы  $\Delta x$  составляет

$$\Delta x^2 = 2D_{\text{Бр}}T. \quad (2.139)$$

При справедливости закона Стокса, когда размер частиц больше среднего пути пробега молекул, коэффициент диффузии вычисляют по выражению

$$D_{\text{Бр}} = \frac{K_{\delta} \cdot T}{3 \cdot \pi \cdot \mu \cdot d_{\text{ч}}}. \quad (2.140)$$

Наличие ближнего порядка в структуре жидкости позволяет заключить, что в ней будут наблюдаться либрационные движения молекул [162]. Однако сам этот ближний порядок в жидкости подвижен, все время изменяется, и, таким образом, потенциал, в котором находится молекула, все время меняет свое направление и форму. Перестройка молекулы в жидкости происходит случайным образом. Поэтому исследуемая молекула, отслеживая структуру пространственной решетки, будет изменять свою ориентацию случайно. Этот процесс может быть описан как броуновская вращательная диффузия, если элементарный поворот молекулы по величине много меньше  $\pi$ . Естественно, чем больше величина рассматриваемой частицы по сравнению с молекулами растворителя, тем точнее будет диффузионное приближение [162].

Согласно закону равномерного распределения энергии [163] по степеням свободы, молекулы большего размера будут переориентироваться в растворе медленнее, чем маленькие объекты. Следовательно, измеряя характерные времена переориентации молекул, можно судить об их общей массе и распределении в объекте. При равной энергии, средний квадрат проекции угловой скорости на каждую из главных осей объекта обратно пропорционален моменту инерции по этой оси. Откуда следует, что существует три значения характерного времени релаксации при переориентации, соответствующие каждой из трех главных осей. Некоторые из значений могут быть равны, если объект симметричен в главных осях. Таким образом, для определения диффузии можно рассматривать процесс, при котором устанавливается или поддерживается равновесное статистическое распределение энергии по вращательным степеням свободы ансамбля частиц или молекул. Вращательная диффузия (диффузия вращения) является аналогом обычной (трансляционной) диффузии и определяется по выражению [164]

$$D'_{br} = \frac{K_b \cdot T}{8 \cdot \pi \cdot \mu \cdot d_c^3}. \quad (2.141)$$

В литературе известны различные модели пограничного слоя и функции для  $v_T(y)$ .

Модель Прандтля. Двухслойная модель Прандтля предлагает молекулярный перенос в вязком подслое и турбулентный за его пределами [166].

В вязком подслое  $v_T = 0$ , а при  $y > \delta_1$ ,  $v_T = \chi u^* y$ , где  $\chi = 0,4$  – константа Прандтля. Тогда сопротивление переносу мелкодисперсной фазы в пристенном слое запишем в виде

$$\frac{1}{\beta_d} = \frac{\Delta c}{j} = \int_0^{\delta} \frac{j^* dy}{D_c + D'_{Бр}} = \int_0^{\delta_1} \frac{dy}{D'_{Бр}} + \int_{\delta_1}^{\delta} \frac{dy}{D_c}. \quad (2.142)$$

В выражении (2.142) толщина турбулентного пограничного слоя  $\delta$  для круглых каналов рекомендуется принимать равным [151, 158, 165]

$$\delta \approx 0,4R. \quad (2.143)$$

После интегрирования (2.142) получаем

$$\beta_d = \frac{u^*}{(1 + \omega_E \tau_p) \left[ R_1 Sc_{Бр} + \frac{1}{\chi} \ln \left( \frac{R_\delta}{R_1} \right) \right]}. \quad (2.144)$$

Для модели Прандтля безразмерная толщина вязкого подслоя  $R_1 = 11,6$  [166], для других моделей определяется по выражению [151]

$$R_1 = \frac{u^* \cdot \delta_1}{\nu}. \quad (2.145)$$

Безразмерная толщина турбулентного пограничного слоя определяется по выражению

$$R_\delta = \frac{u^* \cdot \delta}{\nu}. \quad (2.146)$$

Число Шмидта  $Sc_{Бр}$  определяется по уравнению

$$Sc_{Бр} = \nu / D'_{Бр}. \quad (2.147)$$

Безразмерная толщина вязкого подслоя на шероховатой поверхности будет отличаться от  $R_1 = 11,6$ , которая выведена для гладкой пластины [165].

Для пограничного слоя с различными возмущениями (шероховатость, двухфазность и т.п.) получено выражение [151, 158, 165]

$$R_{1m} = 11,6 \sqrt{\frac{C_{f0}}{C_{fm}}}. \quad (2.148)$$

Модель Кармана. В трехслойной модели Кармана функции турбулентного обмена имеют вид [151, 161, 165]:

- в вязком подслое при  $y^+ < 5$ ,  $\nu_T = 0$ ;
- в переходной области при  $5 < y^+ < 30$ ,  $\nu_T = u^* y / 5 - \nu$ ;
- в турбулентной области при  $y^+ > 30$ ,  $\nu_T = \chi u^* y - \nu$ .

Допуская, что при  $y^+ > 5$  (т.е. за пределами вязкого подслоя)  $D_{CP} \gg \nu$  сопротивление переносу частиц запишется в виде

$$\frac{1}{\beta_d} = \int_0^{\delta_1} \frac{dy}{D'_{Bp}} + \int_{\delta_1}^{\delta_2} \frac{dy}{D_\psi} + \int_{\delta_2}^{\delta} \frac{dy}{D_\psi}. \quad (2.149)$$

В выражении (2.149)

величина вязкого подслоя  $\delta_1$  [151, 161, 165]

$$\delta_1 = 5 \nu / u^*; \quad (2.150)$$

Величина переходного подслоя [151, 161, 165]

$$\delta_2 = 30 \nu / u^*. \quad (2.151)$$

После интегрирования (2.149) получим

$$\beta_d = \frac{u^*}{5 \cdot (1 + \omega_E \tau_p) \left[ Sc_{Bp} + 1,79 + 0,5 \ln \left( \frac{R_\delta}{30} \right) \right]}. \quad (2.152)$$

В модели Ландау и Левича [152], подтвержденной Дайслером и Ханратти [158] предполагается, что изменение турбулентной вязкости в вязком подслое пропорционально  $D_T \sim y^4$ . На основании этого используются функции:

$$\begin{aligned} \frac{\nu_T}{\nu} &= 0,01 \chi^4 \cdot (y^+)^4, \quad y^+ \geq 5; \\ \frac{\nu_T}{\nu} &= 0,2 y^+ - 0,959, \quad 5 \leq y^+ \leq 30; \\ \frac{\nu_T}{\nu} &= 0,4 y^+ - 1, \quad y^+ \geq 30 \end{aligned} \quad (2.153)$$

После интегрирования (2.149), с функциями (2.153) и используя гидродинамическую аналогию Чилтона-Кольборна, получается уравнение

$$\beta_d = \frac{u^*}{(1 + \omega_E \tau_p) Sc_{bp}^{2/3} [5,39 + 2,5 \ln(R_\delta)]}. \quad (2.154)$$

Следует отметить, что на основе использования выше рассмотренных моделей пограничного слоя в работе [167] получены выражения для расчета коэффициентов массоотдачи при различных условиях движения турбулентных сред и установлено удовлетворительное согласование с известными экспериментальными данными.

Из выражений (2.144), (2.152), (2.154) следует слабая зависимость  $\beta_d$  от размера частиц, которые полностью увлекаются турбулентными пульсациями среды (I группа частиц). Для частиц II группы, обладающей некоторой инерционностью по отношению к увлечению турбулентными пульсациями зависимость  $\beta_d$  от диаметра частиц  $d_{\text{ч}}$  более значительная. Частицы III группы, не увлекаемые турбулентными пульсациями, осаждаются за счет сил тяжести, и в этом случае расчет осаждения дисперсной фазы не представляет трудностей.

#### 2.4.3 Оценка интенсивности осаждение частиц в трубчатых мембранах

Оценка интенсивности осаждения частиц в трубах основано на использовании одного или нескольких механизмов, взвешенных в потоке дисперсных частиц.

Влияние каждого из механизмов на общую эффективность осаждения зависит от размеров и плотности частиц, физических свойств среды и условий протекания процесса. При одновременном действии нескольких механизмов общая эффективность определяется по правилу аддитивности [158]

$$\eta_{\Sigma} = 1 - \prod (1 - \eta_i). \quad (2.155)$$

Долю осевших слабо инерционных частиц можно выразить величиной эффективности турбулентного осаждения [151, 158]

$$\eta_t = \frac{c_H - c_K}{c_H} = 1 - \exp\left(-\frac{4 \cdot u_t}{d_s} t_{CP}\right) = 1 - \exp\left(-\frac{4 \cdot L \cdot u_t}{d_s \cdot u}\right), \quad (2.156)$$



Среднее время пребывания потока в канале

$$t_{cp} \approx L/u. \quad (2.157)$$

Имея уравнения (2.133) можно записать известные выражения для эффективности проводимого процесса (КПД).

Пусть на входе в канал жидкость содержит дисперсную фазу с концентрацией  $c_H$ , а на выходе  $c_K$ . В ядре потока концентрация равна  $c_\infty$ , а у стенки канала  $c_{zp}$ .

Для элементарной поверхности канала  $dS$  выражения для потока частиц имеют вид

$$j = -Q \cdot \rho \cdot dc, \quad j = \beta_d (c_{zp} - c_\infty) dS, \quad (2.158)$$

Из (2.158) следует

$$\beta_d (c_{zp} - c_\infty) dS = Q \cdot \rho \cdot dy. \quad (2.159)$$

После разделения переменных и интегрирования по всей поверхности (при  $\beta_d = \text{const}$ ) можно записать

$$\int_{c_H}^{c_K} \frac{dy}{c_{zp} - c_\infty} = \frac{\beta_d \cdot S}{Q} = N. \quad (2.160)$$

В теории массопередачи величину  $N$  называют числом единиц переноса, отнесенным к концентрациям потока.

Эффективность процесса разделения по модели идеального вытеснения

$$\eta = 1 - \exp(-N), \quad (2.161)$$

и по модели идеального смешения

$$\eta = \frac{N}{1+N}. \quad (2.162)$$

Число единиц переноса в выражении (2.162) можно записать с использованием геометрических характеристик канала

$$N = \frac{\beta_d \cdot S}{Q} = \frac{4 \cdot L \cdot \beta_d}{d_s \cdot Q}, \quad (2.163)$$

В итоге из (2.161) и (2.163) получается выражение

$$\eta = 1 - \exp\left(-\frac{4 \cdot L \cdot \beta_d}{d \cdot V}\right). \quad (2.164)$$

Нетрудно заметить, что выражения (2.156) и (2.164) полностью совпадают при  $u_t = \beta_d$ , что отмечено выше.

По полученным выражениям можно сделать оценку интенсивности турбулентного осаждения тонкодисперсной фазы при движении суспензий или эмульсий в мембранных модулях круглого сечения. Таким образом возможно обоснованно производить оценку падения производительности по причине осаждения частиц на поверхность мембран и производить своевременные профилактические работы по их очистке.

## 2.5 Выводы по второй главе

В результате теоретического исследования на основе единого методологического подхода, учитывающего взаимное влияние различных физических явлений при проницании веществ через полупроницаемую перегородку были разработаны научные основы создания и применения в строительной отрасли установок и процессов баромембранного разделения отработанных водомасляных систем с использованием трубчатых ультрафильтрационных мембран.

Созданы теоретические модели для определения характеристик и показателей процесса и установок такого назначения:

1. Разработана математическая модель изменения рабочего давления по длине трубчатого мембранного модуля. Полученная в результате математического моделирования система выражений (2.70) является очень важной для теоретического анализа и экспериментального исследования гидродинамических и массообменных процессов происходящих в ультрафильтрационных аппаратах.

2. Предложена математическая модель для расчетов ультрафильтрации при минимуме информации о свойствах раствора, представленная системой уравнений (2.95 - 2.97).

Для расчета скорости фильтрования  $V_2$  и селективности  $\phi$  мембран, коэффициентов извлечения  $K_e$  и очистки раствора  $K_o$ , суммарного объема и средней концентрации пермеата при заданных значениях рабочего давления  $P_1$ , начальной концентрации раствора  $C_1$  и его температуры, физико-химических свойств растворенного вещества и раствора -  $D$ ,  $\eta$ ,  $\rho$  геометрических размеров мембранного аппарата -  $r$ ,  $L$ , скорости движения раствора в напорном канале, необходимо экспериментально определить изменение проницаемости  $G$  и селективности  $\phi$  в элементе и представить их в виде регрессионных уравнений.

3. Проведена адаптация модели турбулентной диффузии частиц из ядра потока на стенки канала для определения интенсивности осадкообразования поверхности мембран круглого сечения при турбулентном режиме течения разделяемой среды. Математическая модель позволяет определить коэффициент турбулентной диффузии (2.144), (2.152), (2.154) и интенсивность осаждения (2.164) для различных размеров частиц на стенки мембраны.

### Глава 3. Экспериментальная часть

#### 3.1 Цель проведения экспериментальных исследований

Целью исследования является определение влияния различных входных параметров на процесс ультрафильтрации отработанных водомасляных систем проверка адекватности предложенных математических моделей процесса ультрафильтрации водомасляных систем.

Определение количественных и качественных показателей состава отработанных ВМС таких, как концентрация загрязняющих веществ, размеры частиц загрязнений, плотность, водородный показатель, удельная электрическая проводимость (УЭП) и др. позволят провести сравнение экспериментальных данных и теоретических моделей и сделать вывод об их адекватности.

Кроме этого, данный анализ позволит получить аргументированный ответ на вопросы, связанные с выбором материала и физических характеристик мембран, разработке технологических процессов по очистке отработанных водомасляных систем для конкретных производственных условий.

Для достижения поставленной цели в процессе работы над диссертацией были решены следующие задачи:

- изучены методы количественно-химического анализа ВМС;
- проведен количественный и химический анализ отработанных ВМС;
- разработан метод экспресс анализа по определению концентрации асфальто-смолистых веществ в отработанных масла методом турбодиметрии;
- созданы экспериментальные установки по разделению на компоненты отработанных ВМС, позволяющие исследовать влияние рабочего давления, температуры среды и скорости потока на кинетику процесса УФ;
- проведены экспериментальные исследование по разделению водомасляных систем.

### 3.2 Объекты исследовани

В качестве фильтрующего материала использовались полупроницаемые полимерные ультрафильтрационные мембраны трубчатого типа фирмы НПО «Владипор» из фторопласта (Ф), полисульфона (ПС), полиэфирсульфона (ПЭС), полисульфонамида (ПСА), поливинилхлорида (ПВХ), модифицированного поливинилхлорида (МПВХ), изготовленных согласно ТУ 6559-88, 605 – 221-734-83, 655-4-88 и керамические монотрубные мембраны с селективным слоем на основе  $Al_2O_3$  производства ООО «Керамикфильтр» г. Москва.

Основные технические характеристики мембран приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 -Технические характеристики исследуемых мембран

Материал фильтрующего слоя мембран	Технические характеристики				
	Средний диаметр пор, мкм	Допустимый диапазон, рН	Производительность по дистиллированной воде при $p=0,5$ МПа, $м^3/(м^2 \cdot ч)$	Термическая устойчивость не более, °С	Предельное рабочее давление, МПа
1	2	3	4	5	6
Полимер Фторопласт	0,05	1-13	0,6	60- 80	0,1 - 0,5
Полимер Полисульфон	0,05	3 - 11	0,3	60 - 80	0,1 – 0,5
Полимер Полиэфирсульфон	0,05	3 - 11	0,3	60 - 80	0,1 – 0,5
Полимер Полисульфонамид	0,05	2 - 11	0,6	60 - 80	0,1 – 0,5

Продолжение таблицы 3.1

1	2	3	4	5	6
Полимер Поливинил- хлорид	0,05	1-13	0,3	60 - 80	0,1 – 0,5
Полимерная Модифициро- ванный поливинил- хлорид	0,05	1-13	0,4	60 - 80	0,1 – 0,5
Керамика Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,1	1-13	1,2	500	0,6 – 0,8
Керамика Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,05	1-13	0,8	500	0,6 – 0,8
Керамика Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,01	1-13	0,3	500	0,6 – 0,8

В качестве исследуемых объектов использовались следующие виды водо-масляных систем:

а) отработанные моторные масла высоконагруженных дизельных двигателей:

- М-14Г2ЦС, пробы взяты с дизельных тепловозов в зонах по техническому обслуживанию в Эксплуатационном Ивановском ДЕПО «Иваново ДЧЭ-5» Северной железной дороги ОАО «РЖД»;

- Gazpromneft Diesel Ultra 15W-40, пробы взяты с дизельных двигателей строительного-дорожной техники ДРСУ-1 г. Иваново компании «Союз Автодор»;

- LUKOIL Avantgarde professional LA 15W-40, пробы взяты с дизельных двигателей строительного-дорожной техники ДРСУ-1 г. Иваново компании «Союз Автодор»;

б) сточные воды из пропарочных камер и постов формирования железобетонных конструкций, содержащие нефтепродукты (эмульсол), пробы взяты на предприятии по производству железобетонных конструкций холдинга КСК г. Иваново.

### 3.3 Методология и методики проведения экспериментальных исследований

#### 3.3.1 Определение концентрации примесей методом турбидиметрии

Для определения концентрации примесей разработана ускоренная методика, основанная на теории светорассеяния частиц примесей в масляном растворе [168].

Асфальтосмолистые соединения придают отработанному маслу черный непрозрачный оттенок, т.е. класс цветности по ГОСТ 20284-74 [169] более 8 ед. ЦНТ разб. 15:85. Поэтому по классу цветности можно косвенно определить концентрацию асфальтосмолистых примесей в концентрате и пермеате, полученных при регенерации отработанных моторных масел методом турбидиметрии.

Данный метод основан на сравнении светового потока  $I_0$ , прошедшего через раствор сравнения (фоновый), и светового потока  $I_t$ , прошедшего через исследуемый раствор. Отношение  $\frac{I_t}{I_0}$  называется коэффициентом пропускания  $T$  (или просто пропусканием), а десятичный логарифм величины, обратной пропусканию - оптической плотностью  $A$  (поглощением). Оптическая плотность  $A$  раствора прямо пропорциональна концентрации растворенного вещества [170]

$$A = \lg \frac{I_0}{I_t} = \lg \left( \varepsilon_{nc} \frac{c_{nc} \cdot l_{on} \cdot d_{nc}^3}{d_{nc}^4 + a_{nc} \cdot \lambda_{об}^4} \right), \quad (3.1)$$

где  $I_0$  - интенсивность падающего светового потока;

$I_t$  - интенсивность светового потока, прошедшего через раствор;

$c_{nc}$  - концентрация поглощающих частиц в растворе;

$l_{on}$  - толщина поглощающего слоя (длина оптического пути);

$d_{nc}$  - средний диаметр поглощающих частиц;

$\varepsilon_{nc}$  - молярный коэффициент поглощения [171];

$a_{nc}$  - константа, зависящие от природы суспензии и метода измерения;

$\lambda_{об}$  - длина волны.

При постоянных условиях работы, уравнение (3.1) примет вид [170]

$$A = \lg \frac{I_0}{I_t} = \lg(\varepsilon_{nc} \cdot l_{on} \cdot c_{nc}). \quad (3.2)$$

Световые потоки  $I_0$ ,  $I_t$  преобразуются фотоприемником, установленном в фотоколориметре в электрические сигналы:  $E_0$ - сигнал при максимальной освещенности фотоприемника (при прохождении света через чистый растворитель),  $E$  - сигнал при текущем измерении и  $E_T$ - сигнал при неосвещенном фотоприемнике. Электрические сигналы обрабатываются микропроцессором прибора и отображаются на дисплее фотоколориметра в виде коэффициента пропускания и оптической плотности.

При измерении коэффициента пропускания  $T$  микропроцессор измерительного прибора производит вычисления по формуле [170]

$$T = \frac{I_t}{I_0} \cdot 100\% = \frac{V - V_T}{V_0 - V_T} \cdot 100\%. \quad (3.3)$$

При измерении оптической плотности  $A$  по формуле [170]

$$W = \log \frac{1}{T} = \log \frac{V_0 - V_T}{V - V_T}. \quad (3.4)$$

При турбидиметрическом анализе необходимо выполнение следующие требования:

- растворы должны быть сильно разбавленными;
- тщательная подготовка вещества к измерениям для выравнивания частиц по размерам;
- взвеси должны быть стойки во времени.

Используемые аппаратура, материалы и реактивы.



1. Измерительный прибор - фотоколориметр "Экотест-2020-РС" (рис 3.1).
2. Фотометрические кюветы с толщиной оптического слоя  $l_{on} = 10$  мм (рис.3.1).



Рисунок 3.1 – Общий вид прибора "Экотест-2020-РС": 1 – фотоколориметр; 2 – фотометрическая кювета

3. Пипетки мерные лабораторные градуированные вместимостью  $2 \text{ см}^3$  с делениями  $0,02 \text{ см}^3$  и вместимостью  $10 \text{ см}^3$  с делениями  $0,1 \text{ см}^3$ ; пипетки мерные лабораторные с одной отметкой вместимостью 5, 10 и  $20 \text{ см}^3$  по ГОСТ 29227.

4. Колбы мерные стеклянные по ГОСТ 1770 вместимостью  $100 \text{ см}^3$ .

5. Пробирки стеклянные с притертыми пробками или пробирки полипропиленовые с завинчивающимися крышками вместимостью не менее  $20 \text{ см}^3$ .

6. Керосин по ГОСТ 10227-86.

7. Масло моторное дизельное свежее.

8. Масло моторное дизельное отработанное.

Подготовка к анализу масла.

*Приготовление фонового раствора чистого моторного масла.*

$2 \text{ см}^3$  чистого моторного масла помещают в мерную колбу вместимостью  $100 \text{ см}^3$  и доводят до метки керосином.

*Приготовление растворов моторного масла.*

*Раствор №1.* 9 см<sup>3</sup> чистого моторного масла помещают в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> и доливают 1 см<sup>3</sup> отработанного моторного масла. Перемешивают, из полученного раствора берут 1 см<sup>3</sup> помещают в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> и доводят до метки керосином.

*Раствор №2.* 8 см<sup>3</sup> чистого моторного масла помещают в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> и доливают 2 см<sup>3</sup> отработанного моторного масла. Перемешивают, из полученного раствора берут 1 см<sup>3</sup> помещают в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> и доводят до метки керосином.

Таким же образом приготавливают остальные семь растворов, соблюдая пропорцию чистого масла относительно отработанного, см<sup>3</sup>: 7/3, 6/4, 5/5, 4/6, 3/7, 2/8, 1/9.

*Проведение анализа.*

1. Подключают прибор к персональному компьютеру при помощи коммуникационного кабеля.

2. Включают прибор, нажав кнопку "ВКЛ". После диагностики на экране прибора появится надпись "Подключение к П.К."

3. Запускают предварительно установленную программу "Экотест-2020" (подробное описание работы с программой смотрите в файле помощи, который можно открыть, нажав "Пуск" – "Программы" – "Экотест-2020" – "Справка по Экотест-2020" или выбрав соответствующий пункт в меню программы "Экотест-2020").

4. Устанавливают рабочую длину волны 470 - 590 нм.

5. В столбец "С, мг/л" таблицы "Данные градуировки" вносят значения концентраций калибровочных растворов 0,0 ("Фон"); 0,5 (раствор №1); 1,0 (раствор №2); 2,0 (раствор №3); 5,0 (раствор №4); 10,0 (раствор №5).

6. Растворы помещают в фотометрические кюветы. Кюветы последовательно устанавливают в прибор, закрывают крышкой и измеряют оптическую плотность каждого из растворов.

7. По полученным данным строят градуировочный график, который представлен на рисунке 3.2.

Полученный градуировочный график можно использовать для определения концентрации асфальто-смолистых примесей в отработанных моторных маслах. Для этого необходимо измерить оптическую плотность разбавленного отработанного масла при длине волны  $\lambda = 530$  Нм,  $l = 10$  мм. По графику находят содержание примесей в 1 мл разбавленного раствора –  $c_{нч}$  и рассчитывают содержание асфальто-смолистых примесей по формуле [170]

$$A = \frac{c_{нч} \cdot 100}{V_{проб}}. \quad (3.5)$$

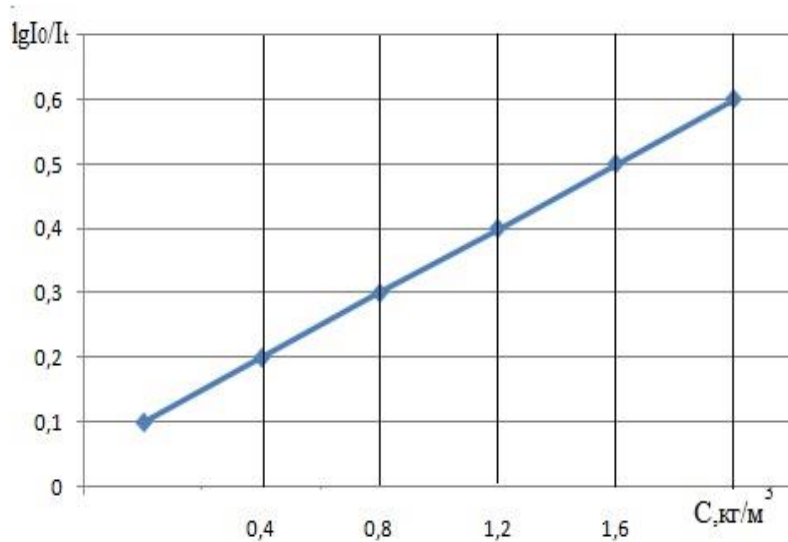


Рисунок 3.2 - Градуировочный график для определения концентрации асфальто-смолистых соединений

Таким образом, предложен новый ускоренный способ определения концентрации асфальто-смолистых примесей в отработанном моторном масле.

### 3.3.2 Определение размеров частиц загрязнений

Процесс УФ основан на принципе «сита», т.е. на поверхности разделения задерживаются частицы, имеющие размеры больше, чем диаметр пор фильтра.

Поэтому для выбора наиболее эффективных мембран необходимо определить средний размер частиц загрязнений водомасляных систем.

С этой целью использовался акустический метод, который основан на измерении степени ослабления ультразвукового сигнала и используется для определения размеров частиц. Акустический метод реализуется с использованием камеры, в которой расположены излучатель ультразвуковых волн и приемник ультразвукового сигнала. Камера заполняется исследуемой средой, в которой происходит распространение звука от излучателя к приемнику. При этом ультразвуковые волны испытывают рассеяние на частицах, что приводит к изменениям в спектре ультразвукового сигнала. На основе спектра ослабленного сигнала и по скорости звука рассчитывается средний размер частиц и распределение частиц по размерам.

В качестве акустического анализатора частиц использовался прибор APS-100 (рис.3.3) [172].



Рисунок 3.3 – Общий вид акустического анализатора частиц APS-100:  
1 – измерительный блок; 2 – корпус с акустическим и электроакустическим зондами

Данный прибор позволяет одновременно получать следующие данные:

- распределение частиц по размерам;
- продольную вязкость;
- процентное содержание твердых веществ;

- рН;
- электропроводность;
- температуру.

Диапазон анализируемых размеров частиц: от 5 нм до 100 мкм.

Проходя через коллоидный образец, звуковая волна частично поглощается. Величина акустического поглощения зависит от размеров частиц коллоида. Прибор APS-100 очень точно измеряет величину акустического поглощения в диапазоне частот 1-100 МГц.

Поскольку, в отличие от света, звук распространяется в любых материальных объектах, измерения могут проводиться на концентрированных и непрозрачных коллоидах, без необходимости их разведения. Оседание частиц не является помехой, так как система укомплектована перемешивающим устройством. Перемешивание образца не влияет на точность результатов.

Преимущества прибора APS-100 перед лазерными анализаторами частиц:

- одинаково точно анализирует заряженные и незаряженные частицы, в растворах с низкой и высокой вязкостью;
- прибор позволяет анализировать непрозрачные неразведённые образцы, с объемной концентрацией твердых частиц до 60% по объему, что очень удобно, т.к. разведение занимает много времени, приводит к дополнительным ошибкам и может изменить картину распределения частиц по размерам;
- использование уникального программного обеспечения, разработанного и запатентованного компанией Lucent Technologies, которое позволяет, на основе полученных акустических спектров, в подробностях, рассчитать параметры распределения частиц в образце по размерам;
- нет необходимости предполагать профиль распределения частиц по размерам, т.е. предположения о форме распределения частиц по размерам в анализируемом образце (одномодальное, бимодальное, логнормальное или Гауссово).

Принципиальная схема определения размеров частиц загрязнений представлена на рисунке 3.4.

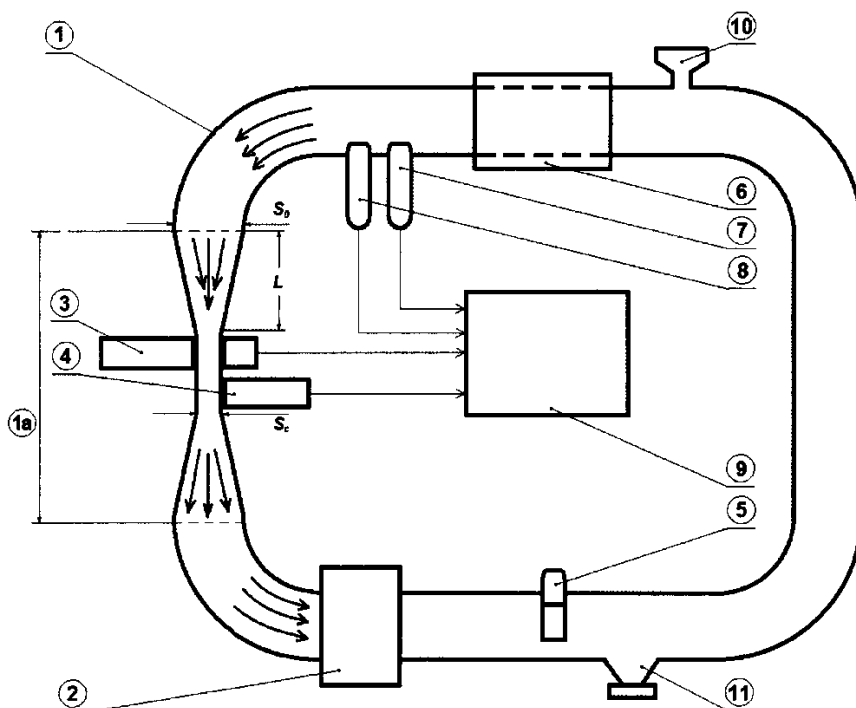


Рисунок 3.4 - Принципиальная схема акустического анализатора для определения размеров микрочастиц в жидких средах: 1 - кольцевой канал; 1а - участок переменного сечения кольцевого канала; 2 – насос; 3 - акустический измеритель; 4 - измеритель электрокинетического потенциала; 5 – расходомер; 6 – термостат; 7 - датчик температуры; 8 - датчик кислотности; 9 - вычислительный блок; 10 - устройство залива; 11 - устройство слива;  $S_0$  и  $S_c$  - площади поперечного сечения канала кольцевого в основном участке и в области измерений на участке максимального сужения сечения;  $L$  - длина участка сужения сечения

Акустический анализатор содержит измерительную ячейку 1 в форме кольцевого канала, которая на участке от термостата 6 до побудителя движения потока 2 изготовлена из гибкой силиконовой трубы с диаметром внутреннего канала 32 мм. На участке 1а производится гибкое контролируемое сужение данного канала в диапазоне от 32 до 1 мм, что обеспечивает величину градиента продольной скорости на участке сужения до  $8 \text{ с}^{-1}$ . На участке 1а, в котором происходят ускорение входящей в него жидкой среды и ориентация несферических частиц вдоль направления потока жидкой среды, установлены

акустический измеритель 3 и измеритель электрокинетического потенциала 4. Для обеспечения достаточной точности и повторяемости измерений температура дисперсии в канале стабилизируется вблизи 25-27°C термостатом 6 и производится контроль состояния среды датчиками температуры 7 и кислотности 8 в диапазонах от 20 до 50°C и от 0,5 до 14 рН, соответственно.

Дисперсия приводится в движение в кольцевом канале против часовой стрелки с помощью перистальтического насоса 2, через который проходит зауженный канал в виде силиконового шланга с внутренним диаметром 8 мм. Таким насосом скорость потока дисперсии в круглом сечении диаметром 32 мм создается в диапазоне 0÷4 см/с. При заданных условиях полная ориентация несферических наночастиц достигается при сужении канала с 32 до 10 мм.

Акустический анализатор содержит вычислительный блок 9, обеспечивающий численную обработку первичной измерительной информации, поступающей с акустического измерителя, измерителя электрокинетического потенциала и с контрольных приборов 5, 7 и 8. Жидкая среда для измерений заполняется в измерительную ячейку 1 через устройство для залива 10 и удаляется из измерительной ячейки 1 через устройство слива 11.

### 3.3.3 Методики анализа физико-химических свойств водомасляных систем

Анализы машинных масел и водомасляных эмульсий проводились на базе ООО Межкафедральная лаборатория «Качество», расположенной в ФГБОУ ВО «ИГХТУ» по методикам, представленным в таблицах 3.4, 3.5 и 3.6.

Таблица 3.4 – Методики определения физико-химических свойств масел

Наименование показателя	Методика выполнения измерений
1	2
Кинематическая вязкость при 50°C, мм <sup>2</sup> /с (сСт)	По ГОСТ 33-2000 [174]. Сущность метода заключается в измерении калиброванным стеклянным вискозиметром времени истечения, в секундах, определенного объема испытуемой жидкости под влиянием силы тяжести при постоянной температуре. Кинематическая вязкость является произведением измеренного времени истечения на постоянную вискозиметра.
Температура вспышки, определяемая в открытом тигле, °С, не ниже	По ГОСТ 26378.4-2015 [175]. Сущность метода заключается в нагревании отработанного нефтепродукта в заданных условиях и определении температуры, при которой пары нефтепродукта образуют с окружающим воздухом смесь, вспыхивающую при поднесении к ней пламени.
Массовая доля механических примесей, %, не более	По ГОСТ 26378.2-2015 [176]. Пробу отработанного нефтепродукта смешивают с бензином и фильтруют через сито (сетку). По окончании фильтрации визуально осматривают сито (сетку).
Массовая доля воды, %, не более	По ГОСТ 26378.1-2015.[177]. Сущность метода заключается в определении теплового эффекта реакции обезвоженной сернокислой меди с водой, содержащейся в отработанном нефтепродукте. По значению теплового эффекта реакции находят массовую долю воды.
Общие кислотное и щелочные числа мгКОН/г	По ГОСТ 6307-75 [178]. Сущность метода заключается в извлечении водорастворимых кислот и щелочей из нефтепродуктов водой или водным раствором спирта и определения величины рН водной вытяжки рН-метром или реакции среды с помощью индикаторов.
Плотность при 20 °С, кг/м <sup>3</sup> (г/дм <sup>3</sup> )	По ГОСТ 3900-85 [179]. Сущность метода заключается в погружении ареометра в испытуемый продукт, снятии показания по шкале ареометра при температуре определения и пересчете результатов на плотность при температуре 20 °С.



Таблица 3.5 – Методики определения общих показателей отработанных водомасляных эмульсий

Показатель	Методика выполнения измерений	Метод анализа
Водородный показатель рН, ед. рН	ПНД Ф 14.1:2:3:4.121-97 [180]	потенциометрический
Взвешенные вещества, мг/дм <sup>3</sup>	ПНД Ф 14.1:2:4.254-09 [181]	гравиметрический
Сухой остаток, мг/дм <sup>3</sup>	ПНД Ф 14.1:2:4.261-10 [182]	гравиметрический
Химическое потребление кислорода, мгО <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup>	ПНД Ф 14.1:2.100-97 [183]	титриметрический
Биологическое потребление кислорода, мгО <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup>	ПНД Ф 14.1:2:3:4.123-97 [184]	амперометрический
Удельная электрическая проводимость, мкСм/см	РД 52.24.495-2005 [185]	кондуктометрический
Жесткость общ, мг-экв/дм <sup>3</sup>	ПНД Ф 14.1:2.98-97 [186]	титриметрический

Удельная электрическая проводимость проб водомасляных систем определялась в соответствии с методическими указаниями методом прямой кондуктометрии с помощью кондуктометра марки «АНИОН-7020».

Потенциометрическое определение водородного показателя воды производилось в соответствии методикой [180] с помощью иономера/рН-метра марки «И – 160М». Настройка рН-метра проводилась по трём буферным растворам с рН = 4,01, 6,86, и 9,18, приготовленными из стандарт-титров.

Таблица 3.6 – Методики определения концентрации примесей в водомасляных эмульсиях

Показатель	Методика выполнения измерений	Метод анализа
Ионы кальция, мг/дм <sup>3</sup>	ФР.1.31.2005.01738 [187]	ионная хроматография
Ионы магния, мг/дм <sup>3</sup>		
Нитрат-ион, мг/дм <sup>3</sup>	ФР.1.31.2005.01724 [188]	
Нитрит-ион, мг/дм <sup>3</sup>		
Сульфат-ион, мг/дм <sup>3</sup>		
Фосфат-ион, мг/дм <sup>3</sup>		
Хлорид-ион, мг/дм <sup>3</sup>		
Фторид-ион, мг/дм <sup>3</sup>		
Аммоний-ион, мг/дм <sup>3</sup>		
Ионы натрия, мг/дм <sup>3</sup>		
Ионы калия, мг/дм <sup>3</sup>		
Нефтепродукты, мг/дм <sup>3</sup>	ПНД Ф 14.1:2.5-95 [189]	ИК-спектрометрия
Жиры, мг/дм <sup>3</sup>	ПНД Ф 14.1:2.122-97 [190]	гравиметрический
АПАВ, мг/дм <sup>3</sup>	ПНД Ф 14.1:2.15-95 [191]	фотометрический
НПАВ, мг/дм <sup>3</sup>	ПНД Ф 14.1:2.115-97 [192]	

Содержание катионов первой группы ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ) и второй группы ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) определялось методом ионной хроматографии на хроматографической системе «Стайер-CD» кондуктометрическим детектированием по методике [187] на аналитической колонке для катионов первой группы «Аквилайн С1» и второй группы катионов – «Аквилайн С2». Содержание фторид-, хлорид-, нитрат-, нитрит-, фосфат-, сульфат- анионов также определялось методом ионной хроматографии на хроматографической системе «Стайер-CD» в соответствии с методикой [188] на аналитической колонке «AQUILINEICA».

Содержание НПАВ и АПАВ определены фотометрическим методом на фотометре марки «КФК-3» по методикам [191, 192].

Метод определения массовой концентрации жиров основан на извлечении последних органическим растворителем (гексан) из анализируемой пробы и последующим количественном их гравиметрическом определении по методике [190].

Гравиметрический метод [181] определения взвешенных веществ основан на выделении их из пробы фильтрованием, через бумажный фильтр «синяя лента» и взвешивании осадка на фильтре после высушивания его до постоянной массы.

### 3.3.4 Методика проведения экспериментальных исследований ультрафильтрационного разделения водомасляных систем

#### 3.3.4.1 Описание экспериментальных установок

Для проведения экспериментальных исследований по баромембранному разделению водомасляных систем на базе ФГБОУ ВО «ИВГПУ» были созданы две лабораторные установки.

Одна установка предназначена для изучения процессов ультрафильтрации водомасляных эмульсий, в которой качестве фильтрующего элемента использовались полимерные мембраны (рис.3.5).



Рисунок 3.5 – Фотография лабораторной установки по разделению водомасляных эмульсий: 1 – ультрафильтрационный модуль БТУ-0,5; 2 - насос; 3 – бак с исходным раствором; 4 – бак с пермеатом

Вторая установка предназначена для проведения исследований по очистке отработанных масел, в качестве фильтрующего элемента здесь применялись как полимерные (рис. 3.6 а), так и керамические мембраны (рис. 3.6 б).



а



б

Рисунок 3.6 – Фотография лабораторной установки по разделению отработанных масел: а, б – фильтрующий модуль соответственно с полимерными и керамическими трубчатыми мембранами

Обе лабораторные установки, позволяли разделять водомасляные системы на компоненты в проточном (тангенциальном) режиме и замерять объем полученного пермеата, рабочее давление на входе и выходе из фильтрующего элемента, скорость потока и температуру разделения при различных режимах исследования.

Принципиальная схема лабораторных установок показана на рисунке 3.7.

Исходный раствор для разделения подается насосом 2 из резервуара 1 на мембранный элемент трубчатого типа 5. Ультрафильтрат (пермеат) собирается в мерную колбу 6. Подогрев раствора производится с помощью электрического тена 10. Давление в системе контролируется по манометрами 4, 9. Для подачи рабочего раствора на мембранный элемент необходимо включить насос и повернуть рукоятку трехходового крана 3. Для изменения давления в системе установки необходимо поворачивать рукоятку трехходового крана, осуществляя соединение основной напорной магистрали 11 с байпасной 12.

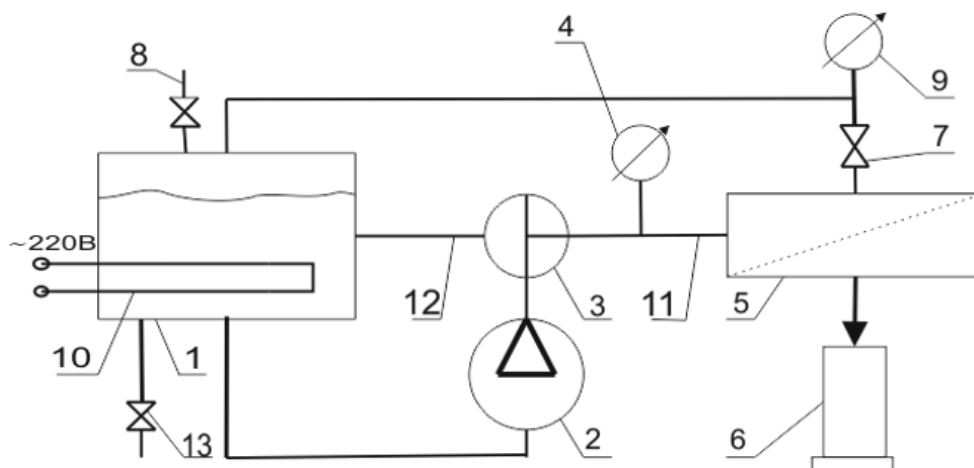


Рисунок 3.7 - Принципиальная схема лабораторной ультрафильтрационной установки:

1 - резервуар с отработанным моторным маслом; 2 - насос, 3-трехходовой кран; 4,9 - манометры соответственно на входе и выходе из фильтрующего модуля; 5 – ультрафильтрационный модуль; 6 - мерная колба с пермеатом; 7 - запорная арматура; 8 – кран для залива отработанного масла; 10 – нагревательный прибор; 11 – напорная магистраль; 12 - байпасная магистраль; 13 – вентиль сливной

Возврат концентрата в резервуар 1 производят открытием запорного крана 7. Слив сильно концентрированного раствора из исходного резервуара 1 после разделения производится с помощью вентилей 13.

В лабораторной установке использовался насос марки EA – 88 фирмы «Gespa» Испания производительностью  $7 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{с}$ , который создавал давление в системе установки до 0,5 МПа.

#### 3.3.4.2 Методика определения влияния осадкообразования на проницаемость и селективность мембран

Определение технологических параметров, характеризующих процесс разделения, проводилось следующим образом:

- давление на входе и выходе из мембранного элемента в трубопроводе измерялось пружинными манометрами;

- расход жидкости, подаваемый насосом на мембранный элемент, определялся как по данным характеристики насоса, так и по замерам объема жидкости тарированной колбой с помощью секундомера;

- скорость движения жидкости над мембраной определялась как частное от деления расхода подаваемой жидкости на площадь поперечного сечения трубчатого мембранного элемента;

- вязкость растворов измерялась по вискозиметру капиллярному стеклянному ВПЖТ-2;

- температура исходного раствора и ультрафильтрата измерялась с помощью ртутного технического термометра марки ТЛ-4с ценой деления 0,1 °С;

- проницаемость мембранного элемента определялась мерной колбой объемом 1000 мл и секундомером.

Проницаемость выражается количеством ультрафильтрата, получаемого в единицу времени с единицы рабочей поверхности ( $\text{м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{с}$ ) и ее можно рассчитать по выражению [67]

$$G = \frac{Q_{nep}}{S_m \cdot \tau} \quad (3.6)$$

Селективность (задерживающая способность мембран) определялась по выражению [67]

$$\varphi = \frac{C_f - C_p}{C_f} \cdot 100\% \quad (3.7)$$

где  $C_f$ ,  $C_p$  – соответственно концентрации вредных примесей в исходном растворе на входе в мембранный модуль и на выходе в пермеате.

Общая фильтрующая площадь поверхности мембраны в лабораторной установке составляла:

Для исследования процесса разделения отработанных водомасляных эмульсий использовался мембранный модуль БТУ-0,5, имеющий площадь

разделения  $S_m = 0,5 \text{ м}^2$ , состоящий из 7 трубчатых мембранных элементов длиной  $L = 2 \text{ м}$  и внутренним диаметром  $d = 0,01 \text{ м}$ .

Для исследования процессов разделения отработанных масел использовались одноканальные трубчатые элементы со следующими характеристиками:

- полимерные с площадью разделения  $S_m = 0,00613 \text{ м}^2$ , длиной мембранного элемента  $L = 0,23 \text{ м}$  и внутренним диаметром  $d = 0,01 \text{ м}$ ;
- керамические с площадью разделения  $0,15 \text{ м}^2$ , длиной мембранного элемента  $L = 0,8 \text{ м}$  и внутренним диаметром  $d = 0,006 \text{ м}$ .

С целью определения влияния образования осадка на проницаемость мембран сначала проводили процесс разделения на чистом масле, затем исследовали процесс на отработанном масле.

За проницаемость и ультрафильтров по чистому маслу принималось количество фильтрата, прошедшее в единицу времени через мембранный элемент при перепаде давления  $0,2 \pm 0,01 \text{ МПа}$  и с температурой  $90 \pm 2^\circ\text{C}$  на установке, блок-схема которой приведена на рис. 3.7.

Допустимое расхождение между параллельными опытами одного и того же ультрафильтра не должно превышать 6% по абсолютной величине

Относительная погрешность не должна превышать 1,6% при доверительной вероятности 0,95.

Допустимое расхождение между параллельными определениями маслопроницаемости одного и того же ультрафильтра не должно превышать  $20 \text{ дм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ .

По такой же методике определяли проницаемость ультрафильтров на отработанном масле. Разница в падении производительности косвенно дает возможность рассчитать сопротивление осадка на процессы разделения исследуемых жидкостей.

Относительная погрешность определяется путем многократных измерений, с последующей обработкой статистических данных в соответствии с ГОСТ 8.207-2011 [193].

Среднее квадратическое отклонение результата наблюдения определяется по выражению [193]

$$\sigma(\bar{x}) = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}, \quad (3.8)$$

где  $x_i$  – значение  $i$ -го измерения, м<sup>3</sup>;

$\bar{x}$  – среднее арифметическое значение проведенных измерений, м<sup>3</sup>;

$n$  – число проведенных опытов, ед.

Так как число результатов наблюдений меньше 15, то принадлежность их нормальному распределению не проверяется [193].

Доверительные границы (без учета знака) случайной погрешности оценки измеряемой величины, в этом случае определяются по уравнению [193]

$$\varepsilon = t \cdot \sigma(\bar{x}), \quad (3.9)$$

где  $t$  – коэффициент Стьюдента,  $t = 2,776$  при доверительной вероятности

$P = 0,95$  и степени свободы  $f = n - 1 = 4$  [193].

Таким образом, не считаются промахом и сохраняются в ряду результатов измерений значения попадающие в интервал [193]

$$\bar{x} \pm \varepsilon, \quad P = 0,95. \quad (3.10)$$

Оценка относительной точности измерений определяется с помощью относительной погрешности по выражению [193]

$$\delta_m = \frac{\varepsilon}{\bar{x}} \cdot 100\%. \quad (3.11)$$

#### 3.3.4.3 Методика исследования концентрационной поляризации косвенным методом

В результате отбора растворителя через полупроницаемые перегородки (поры мембраны) на поверхности разделения образуется слой с повышенной концентрацией растворенного вещества (дисперсной фазы), который приводит к увеличению сопротивления разделения. Данное явление получило название концентрационная поляризация (КП) и определяется отношением концентрации



растворенного вещества на поверхности мембраны  $c_3$  к концентрации его в потоке  $c_1$  [67, 86]

$$КП = \frac{c_3}{c_1} = \exp\left(\frac{J_p}{\beta}\right). \quad (3.12)$$

После проведения математических преобразований получается уравнение

$$\frac{J_p}{\beta} = \log_{\exp}\left(\frac{c_3}{c_1}\right) = \ln\left(\frac{c_3}{c_1}\right). \quad (3.13)$$

Измерение концентрации  $c_1$  не представляется сложным, а для определения  $c_3$  необходимо применение сложного дорогостоящего оборудования.

В данной работе предлагается косвенный метод определения концентрации у поверхности мембраны  $c_3$ , а вместе с ней и значение КП. Для этого концентрации растворенного вещества записываются через наблюдаемую  $\varphi$  и истинную селективности  $\varphi_{И}$ :

$$\varphi = \frac{c_1 - c_2}{c_2}; \quad (3.14)$$

$$\varphi_{И} = \frac{c_3 - c_2}{c_2}. \quad (3.15)$$

Метод основывается на совместном решении уравнений [86]:

$$\ln \frac{1 - \varphi}{\varphi} = \frac{J_p}{\beta} + \ln \frac{1 - \varphi_{И}}{\varphi_{И}}, \quad (3.16)$$

$$Sh = \frac{\beta \cdot d}{D} = a \cdot Re^m \cdot Sc^n, \quad (3.17)$$

$$Re = \frac{\omega \cdot d}{\nu}. \quad (3.18)$$

Решая эти уравнения, совместно получается выражение

$$\ln \frac{1-\varphi}{\varphi} = \frac{J_p}{\omega^m} \cdot \frac{d^{1-m} \cdot v^m}{a \cdot D \cdot Sc^n} + \ln \frac{1-\varphi_{И}}{\varphi_{И}}. \quad (3.19)$$

Выражение (3.14), при условии постоянства температуры процесса разделения, можно представить в виде уравнения прямой в полулогарифмических координатах

$$\ln y = Z \cdot x + \ln B, \quad (3.20)$$

где  $y = \frac{1-\varphi}{\varphi}$ ,  $Z = \frac{d^{1-m} \cdot v^m}{a \cdot D \cdot Pr^n}$ ,  $x = \frac{J_p}{\omega^m}$ ,  $B = \frac{1-\varphi_{И}}{\varphi_{И}}$ .

Таким образом, после проведения ряда экспериментов по разделению водомасляных систем на компоненты определяются значения скорости фильтрации  $J_p$ , скорости потока раствора в трубчатом канале мембранного элемента  $\omega$ , и наблюдаемая селективность  $\varphi$ . Далее пользуясь уравнением (3.15) можно найти коэффициент  $B$  и истинную селективность  $\varphi_{И}$ . При известной концентрации растворенного вещества в пермеате  $c_2$ , используя уравнение (3.10), определяется его концентрация у поверхности мембраны  $c_3$ , а по равенству (3.7) можно произвести оценку влияния КП на процесс.

### 3.4 Результаты экспериментов и их оформление

#### 3.4.1 Экспериментальные исследования разделения отработанных масел

##### 3.4.1.1 Исследование проницаемости мембран от времени ведения процесса

Эффективность ультрафильтрационного процесса во многом зависит от производительности полупроницаемых мембран и коэффициента задержания примесей (селективности).

Исследование проницаемости и селективности проводилось на лабораторной установке, принципиальная схема которой представлена на рисунке 3.7.

На рисунке 3.8 показана динамика изменения проницаемости мембран от времени при рабочем перепаде давления  $P = 0,2$  МПа, и температуре  $T = 333,15$  К.

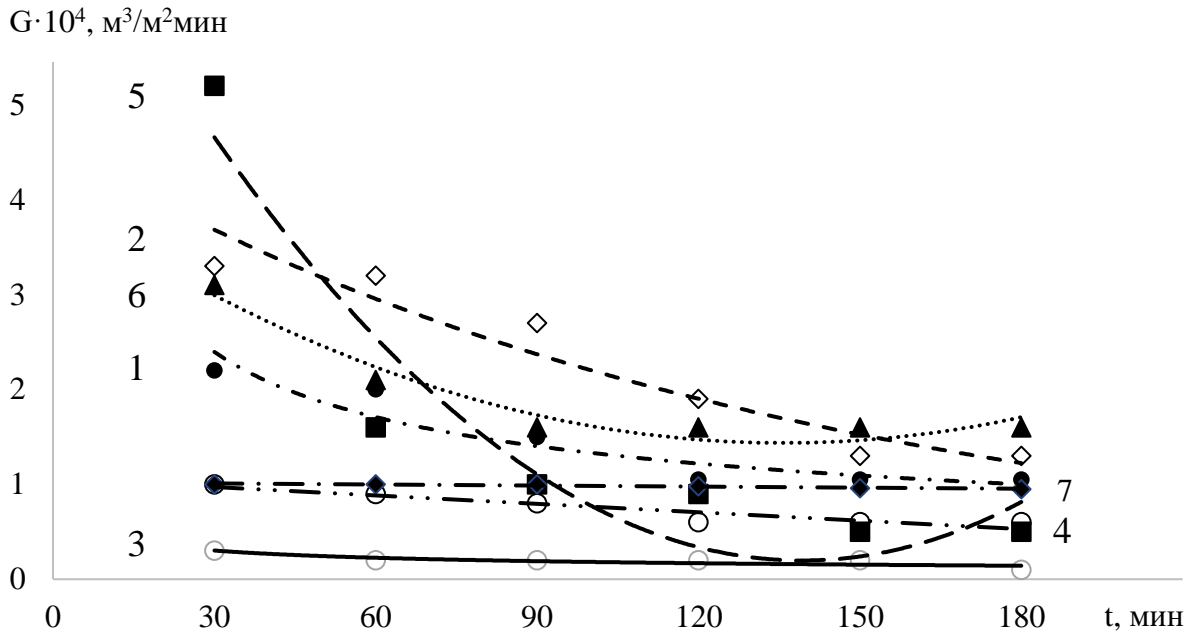


Рисунок 3.8 - Динамика изменения проницаемости мембран с различными материалами активного слоя от времени: 1 – МПВХ; 2 – ПС; 3 – ПСА; 4 – Ф; 5 – ПЭС; 6 – ПВХ; 7 – керамика 0,05 мкм (кривые получены аппроксимацией данных методом наименьших квадратов)

Из графика на рисунке 3.8 видно, что у всех полимерных мембран происходит резкое снижение производительности в первые 60 – 120 минут (рис. 3.9) это можно объяснить усадкой активной поверхности. Таким образом, практически все мембраны через 120 минут работы выходят на постоянную производительность. К этому времени происходит окончательная усадка матрицы мембраны и образуется слой КП. Далее необходимо исследовать влияние температуры и гидродинамических режимов на производительность и селективность процесса разделения.

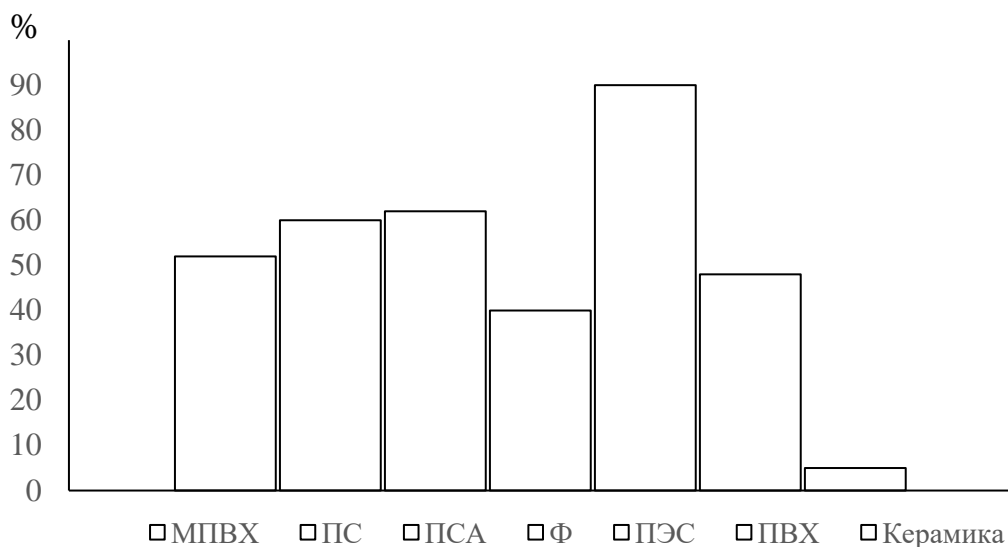


Рисунок 3.9 – Изменение проницаемости мембран в первые 2 часа наблюдений

Анализ результатов, представленных на рисунке 3.9 показывает, что наибольшее уменьшение производительности произошло у мембраны из полисульфонамида на 66% и полиэфирсульфона на 90%, наименьшее у фторопластовой полимерной на 40 % и керамической на 5 % мембран.

Проведенные исследования позволяют сделать вывод о том, что производительность мембран во многом зависит от структуры микропористого слоя и его свойств.

Данные по удельной производительности мембран свидетельствуют о том, что мембраны из фторопласта и керамики наиболее целесообразно применять при разделении отработанных моторных масел.

#### 3.4.1.2 Исследование влияния температуры и гидродинамических режимов на эффективность процесса

В результате проведенного анализа литературных источников [38-88] и предварительных экспериментов было установлено, что основными факторами,

влияющими на эффективность процесса УФ, являются температура раствора, перепад давления на мембране и скорость потока в трубчатом мембранном модуле.

На рисунках 3.10 – 3.13 показана динамика изменения проницаемости от температуры и давления для мембран УФФК с размером пор 0,05 мкм и керамических с размером пор 0,1, 0,05, 0,001 мкм соответственно.

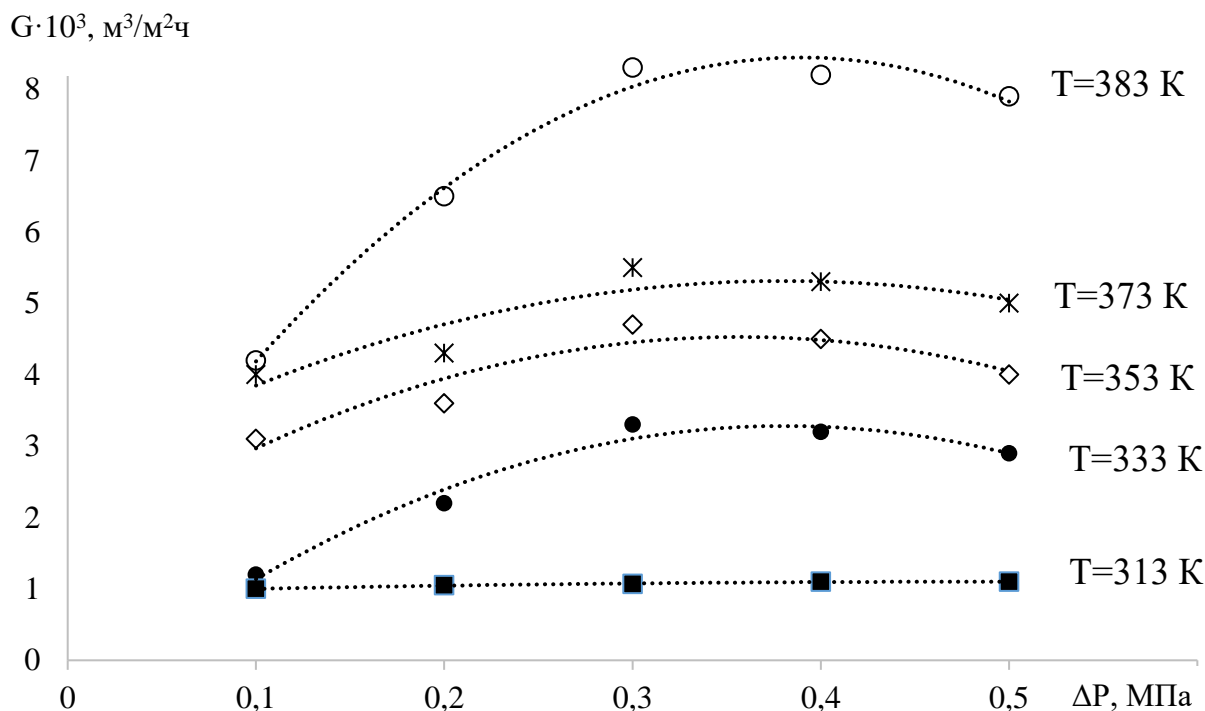


Рисунок 3.10 – Влияние температуры и рабочего давления на проницаемость полимерной мембраны УФФК (кривые получены аппроксимацией данных методом наименьших квадратов)

Из графиков на рисунке 3.10 видно, что основной движущей силой процесса УФ является перепад давления на поверхности мембраны. При повышении температуры данное явление становится наиболее выражено. Производительность полимерной мембраны УФФК при изменении температуры с 313 К до 383 К увеличилась почти в 8 раз.

Это можно объяснить уменьшением вязкости масла (рис. 3.11) и увеличением способности проникновения в поры мембраны. Диапазон температур, при которых проводились исследования был выбран как с учетом

эксплуатационных свойств мембран, так и с учетом отрицательного влияния высокой температуры среды на уплотнительные соединения гидролиний и аппаратов.

В промежутке между значением рабочего давления в 0,3 и 0,4 МПа наблюдается точка экстремума, после которой при увеличении давления производительность падает. Это объясняется уплотнением слоя геля на поверхности мембраны, состоящего из высокомолекулярных продуктов старения масла, под действием нарастающего давления.

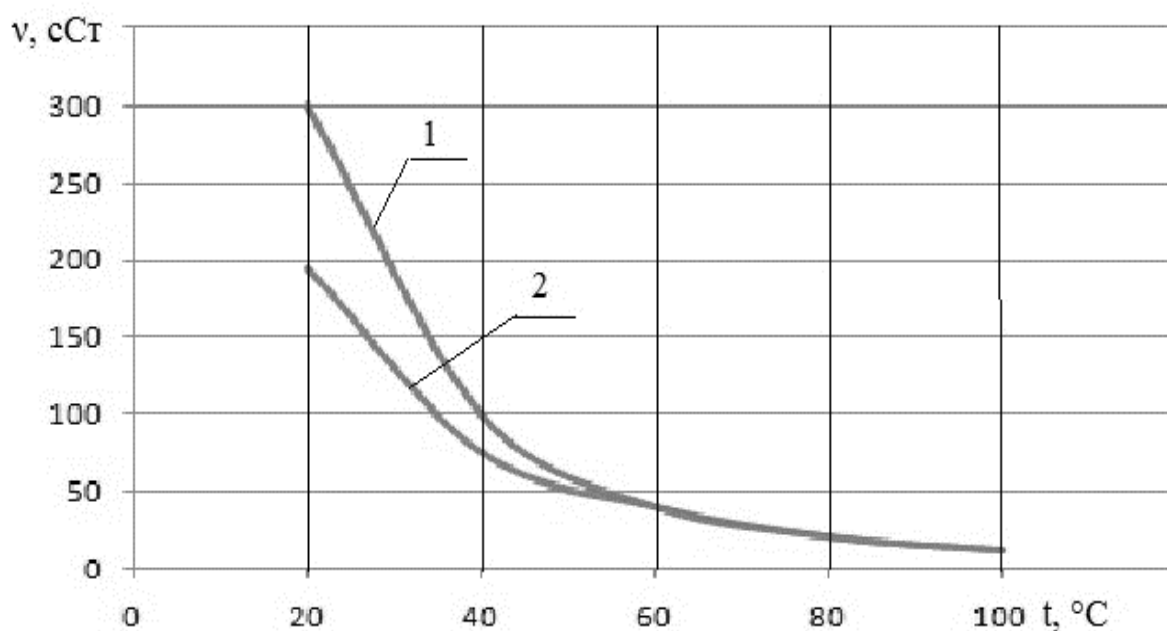


Рисунок 3.7 - Изменение вязкости моторного масла М-14Г2ЦС от температуры:  
1 – свежее; 2 – отработанное

Очень вязкие жидкости, к которым можно отнести моторное масло, обычно подчиняются экспоненциальной зависимости вязкости от температуры [4], что подтвердилось в результате исследования вязкости дизельного моторного масла М-14Г2ЦС.

На рисунках 3.12 и 3.13 показано влияние перепада давления и температуры на проницаемость керамических мембран.

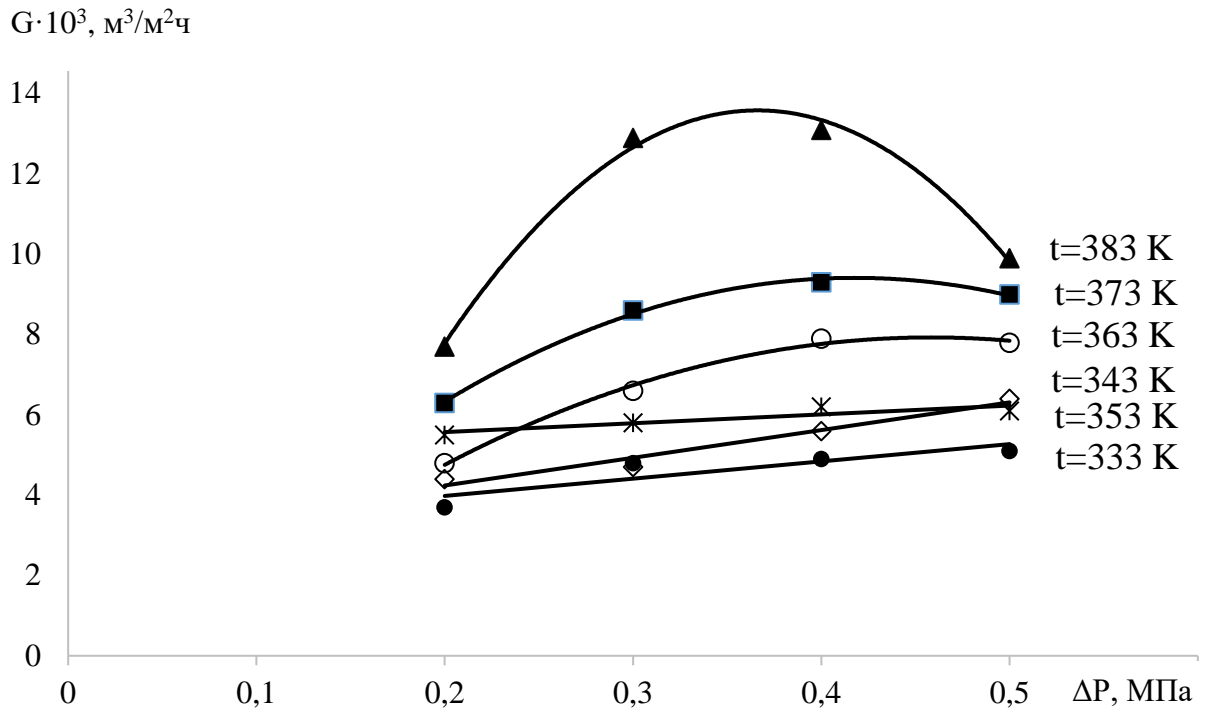


Рисунок 3.12 – Динамика изменения проницаемости керамической мембраны со средним диаметром пор 0,05 мкм

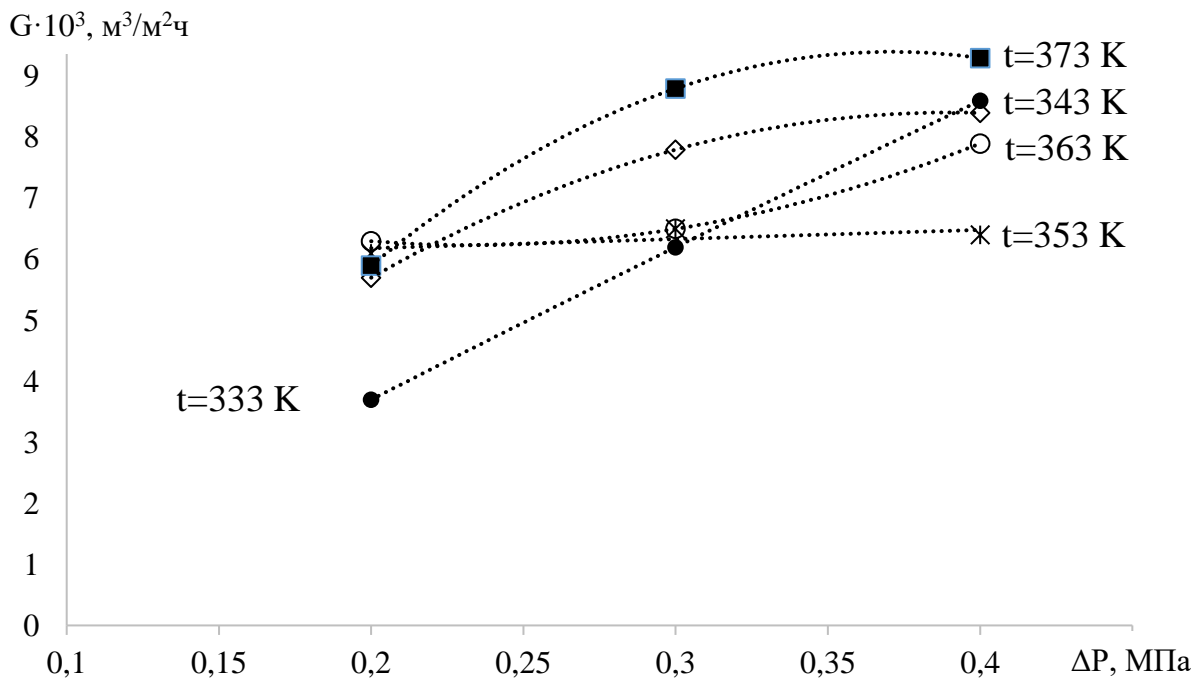


Рисунок 3.13 – Динамика изменения проницаемости керамической мембраны со средним диаметром пор 0,01 мкм

Анализ графиков на рисунках 3.12 и 3.13 показывает аналогичную зависимость производительности керамических мембран от температуры. Чем выше температура среды, тем выше проницаемость. Однако, у мембраны с диаметром пор 0,05 мкм для температур 343 и 353 К, а у мембран с диаметром пор 0,01 мкм для температуры 353 К наблюдается слабая зависимость от температуры и давления. Данное явление можно объяснить возникновением идеальных условий для совместного действия концентрационной и гелевой поляризации. При температуре выше 535 К за счет уменьшения вязкости как среды, так и дисперсной фазы гелевый слой разрушается и его влияние вновь проявляется при повышении давления до 0,5 МПа.

Следует обратить внимание на изменение проницаемости при температуре 343 К и 333 К у мембран с диаметром пор 0,05 и 0,01 соответственно. Проницаемость в этих случаях растет как от температуры, так и под действием давления и достигает значений близких к проницаемости при максимальных температурах. Кроме этого, именно при этих температурах отмечается наилучшая селективность (рис. 4.14) мембраны по асфальто-смолистым соединениям.

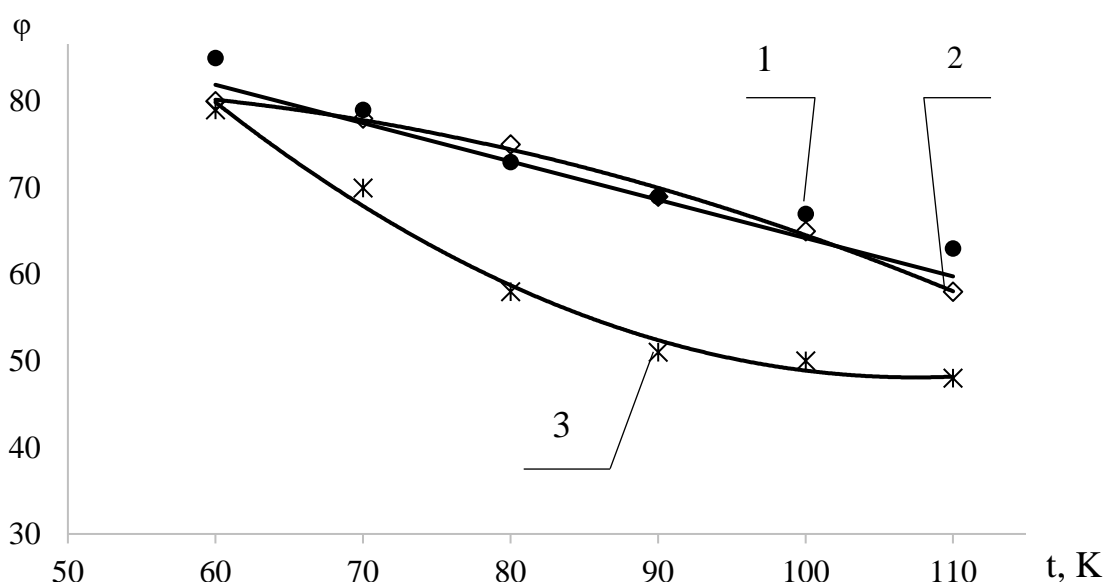


Рисунок 3.14 – Динамика изменения селективности мембран от температуры при  $\Delta P = 0,4$  МПа: 1 – полимерная УФФК, 0,05 мкм; 2 – керамическая КОЭФ, 0,05 мкм; 3 – керамическая КОЭФ, 0,01 мкм



Кривые, представленные на рисунке 3.14, показывают о снижении селективности мембран по асфальто-смолистым соединениям при увеличении температуры среды на 27 – 32%.

Это можно объяснить разрушением граничных и объемных структур молекул растворенного вещества в базовой среде моторного масла и переход примесей в коллоидное состояние, что приводит к проскоку загрязнений через поры мембраны.

На рисунке 3.15 показана динамика изменения проницаемости от скорости потока в трубчатом канале при различных температурах.

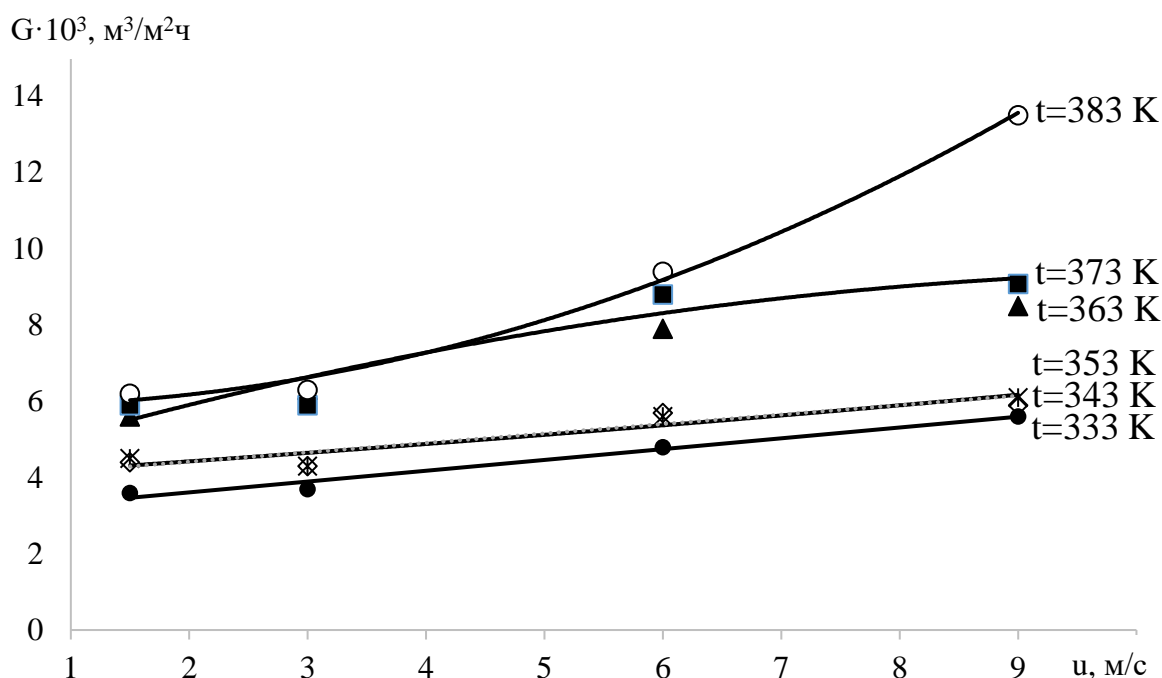


Рисунок 4.15 – Динамика изменения проницаемости керамических мембран от скорости потока в трубчатом мембранном элементе при  $\Delta P = 0,3$  МПа

Как видно из графиков на рисунке 4.15 скорость потока активно влияет на изменение проницаемости. Особенно при повышении температуры выше 373 К.

Для объяснения представленных экспериментальных данных необходимо проанализировать изменение режима течения в трубчатом модуле.

Изменение значений числа Рейнольдса от скорости течения жидкости в трубке представлено в таблице 3.7 и проиллюстрировано на рисунке 3.16.

Таблица 3.7- Зависимость числа Рейнольдса от температуры и скорости течения жидкости в трубке

u, м/с	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Re <sub>333</sub>	156	311	467	623	779	935	1091	1247	1403	1559
Re <sub>343</sub>	228	457	686	915	1144	1373	1602	1831	2060	2289
Re <sub>353</sub>	319	638	957	1276	1595	1914	2234	<b>2533</b>	<b>2872</b>	<b>3191</b>
Re <sub>363</sub>	427	856	1283	1711	2139	<b>2567</b>	<b>2995</b>	<b>3423</b>	<b>3851</b>	<b>4279</b>
Re <sub>373</sub>	556	1113	1669	2226	<b>2782</b>	<b>3339</b>	<b>3896</b>	<b>4452</b>	<b>5009</b>	<b>5565</b>
Re <sub>383</sub>	706	1411	2117	<b>2823</b>	<b>3529</b>	<b>4235</b>	<b>4941</b>	<b>5647</b>	<b>6352</b>	<b>7058</b>

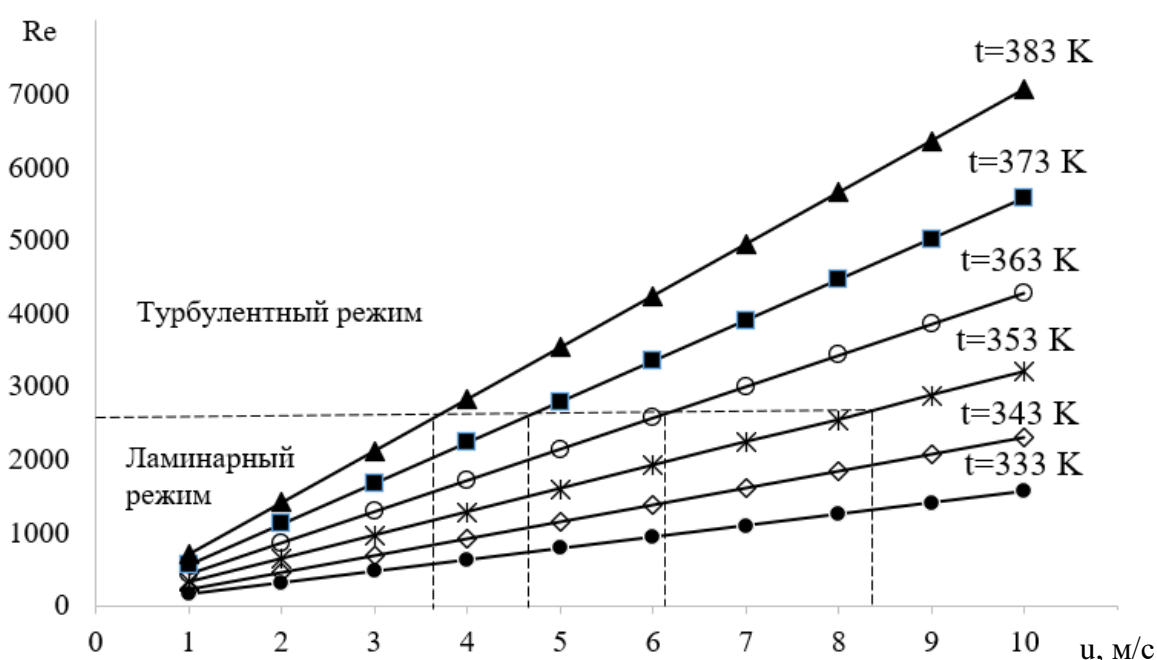


Рисунок 3.16 - Зависимость числа Рейнольдса от температуры и скорости течения жидкости

Как видно из таблицы 3.7 и графиков на рисунке 3.16 при температуре выше 373 К и скорости потока  $u = 7-10$  м/с наблюдается ярко выраженный турбулентный режим течения, который способствует активному разрушению гелевого слоя на поверхности мембраны и увеличению проницаемости.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что в случае, когда необходимо получить высокое качество очищенного продукта необходимо проводить разделение масляного раствора при температуре 333 К на керамической мембране с радиусом пор 0,01 мкм. В случае, когда не требуется

высокого качества готового продукта и с целью повышения производительности процесса, можно использовать керамическую мембрану с диаметром пор 0,05 мкм при температуре 383 К и давлении 0,4 МПа и максимальной подаче питающего насоса.

### 3.4.2 Экспериментальные исследования разделения водомасляных эмульсий

#### 3.4.2.1 Результаты физико-химического анализа отработанных водомасляных эмульсий

Для физико-химического анализа использовались водоземulsionные стоки холдинга Комбината строительных конструкций г. Иваново КСК, содержащие, в основном, смазку для форм и опалубки марки «Полипласт Форм» тип 3.

Согласно ТУ 0258-038-58042865-2009 «Полипласт Форм» тип 3 содержит в своем составе минеральные масла, ингибиторы коррозии, активные пленкообразующие присадки многофункционального действия (ПАВ), углеводороды (парафины, изопарафины, нафтены, олеиновая кислота), спирты органические (изопропиловый, бутиловый) [194]. «Полипласт Форм» тип 3 является готовой к применению универсальной смазкой для всех видов форм для горизонтального и вертикального нанесения. Производитель ООО «Полипласт-УралСиб» г. Первоуральск Свердловской области.

С целью более достоверного результата было отобрано 3 пробы сточных вод из накопителей производственной базы холдинга КСК г. Иваново по изготовлению железобетонных конструкций в многоразовые металлические формы перед сбросом их на очистные сооружения. Физико-химический анализ проб №1, №2, №3 представлен в таблице 3.8.

Таблица 3.8 – Результаты физико-химического анализа ВМЭ холдинга  
КСК г. Иваново

Показатель	Норматив	С±Δ мг/дм <sup>3</sup> , Р=0,95, n=2		
		Проба №1	Проба №2	Проба №3
рН, (ед. рН)	6,0 - 9,0	8,3±0,1	8,2±0,1	8,9±0,1
Взвешенные вещества, мг/дм <sup>3</sup>	300	2316±463	572±114	1554±233
Сухой остаток, мг/дм <sup>3</sup>	3000	20500±4100	16233±3247	19900±3980
ХПК, мгО <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup>	500	18760±3752	15600±3120	18215±3643
Содержание:	Норматив*			
Нитрат-ионов, мг/дм <sup>3</sup>	Не регламентируется	183±36,6	51,6±10,3	54,6±11
Нитрит-ионов, мг/дм <sup>3</sup>	Не регламентируется	4,61±0,922	2,12±0,424	2,91±0,582
Сульфат-ионов, мг/дм <sup>3</sup>	300	188±37,6	71,8±14,4	121±24
Фосфат-ионов, мг/дм <sup>3</sup>	Не регламентируется	13,1±2,62	15,2±3,04	24,3±4,86
Хлорид-ионов, мг/дм <sup>3</sup>	1000	202±40,4	175±35	280±56
Фторид-ионов, мг/дм <sup>3</sup>	Не регламентируется	36,5±7,3	39,4±7,88	54,6±11
Нефтепродукты, мг/дм <sup>3</sup>	10	10935±1094	9290±929	14400±2880
Жиры, мг/дм <sup>3</sup>	50	16316±3263	10071±2014	10100±2525
АПАВ, мг/дм <sup>3</sup>	10	2,20±0,44	0,440±0,088	3,15±0,79
НПАВ, мг/дм <sup>3</sup>	Не регламентируется	6187±1237	4083±817	4711±942

\* - допустимые концентрации загрязняющих веществ в сточных водах, допущенных к сбросу в системы водоотведения, утвержденные постановлением от 29.07.2013г. №644 правительства РФ «Об утверждении правил холодного водоснабжения и водоотведения» [195].

Основными компонентами в составе отработанных ВМЭ являются: взвешенные вещества, нефтепродукты, жиры, НП АВ. В отработанных ВМЭ (пробы №1, №2, №3) концентрации загрязняющих веществ превышают допустимую концентрацию для сброса в систему канализации по взвешенным веществам от 1,9 до 8 раз, по показателю сухой остаток – от 5 до 7 раз, по показателю ХПК – от 31 до 38 раз, по содержанию НП – от 900 до 1400 раз, по содержанию жиров – от 200 до 326 раз.

#### 3.4.2.2 Определение размеров частиц дисперсной фазы водомасляных эмульсий

В соответствии с методикой, изложенной в пункте 3.3.2, было проведено исследование размеров частиц дисперсной фазы водомасляных эмульсий сточных вод холдинга КСК.

ВМЭ с течением времени расслаивается на компоненты и ее частицы укрупняются. Поэтому проводили два измерения частиц сразу после образования и через 3 месяца.

Результаты исследования приведены в таблице 3.9 и проиллюстрированы на рисунке 3.17.

Таблица 3.9 – Средние значения размера частиц дисперсной фазы эмульсий

Вид эмульсии	Размер частиц (основной пик), нм	Размер частиц (второй пик), нм
Проба отработанной ВМЭ сразу после образования	56±2	144±4
Проба отработанной ВМЭ после отстоя в течение 3 месяцев	959±25	113±3

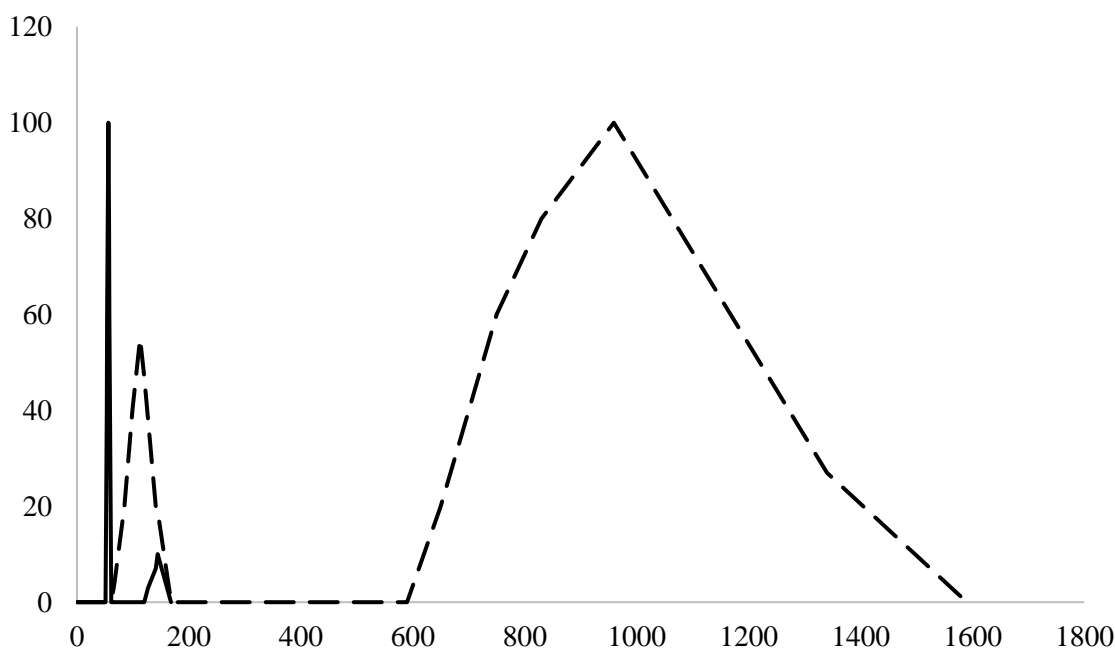


Рисунок 3.17 – Сравнение распределения размера частиц дисперсной фазы водомасляных эмульсий: сплошная линия - отработанной ВМЭ; пунктирная линия - ВМЭ после разрушения (расслоения) через 3 месяца

На основании проведенных исследований были определены характерные размеры частиц загрязнений, которые составили 0,05 – 0,15 мкм. Для удаления таких частиц целесообразно выбрать мембраны с размером пор 0,01 – 0,05 мкм.

#### 3.4.2.3 Исследование удельной производительности и коэффициента задержания мембран от времени ведения процесса разделения

На рисунке 3.18 показаны результаты исследования проницаемости полимерных мембран в течение 8 часов. Для эксперимента использовался модельный раствор масло в воде с концентрацией нефтепродуктов 500 мг/дм<sup>3</sup>.

На рисунке 3.19 представлены результаты экспериментальных исследований по влиянию продолжительности процесса на задерживающую способность мембран с тем же модельным раствором.

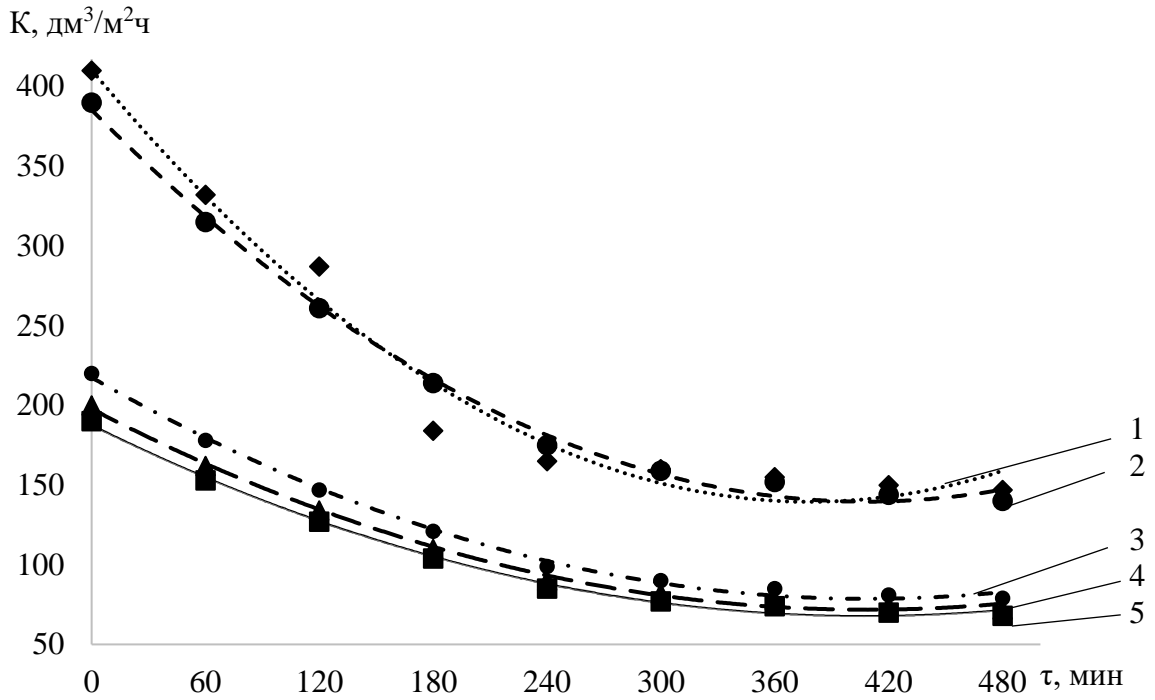


Рисунок 3.18 – Зависимость проницаемости мембран от времени при  $t=323$  К, концентрации примесей  $500$  мг/дм<sup>3</sup>,  $\Delta P = 0,4$  МПа для полимерных трубчатых мембран: 1 – фтропласт; 2 - полисульфонамид; 3 – полисульфон; 4 – поливинилхлорид; 5 – полиэфирсульфон (кривые получены аппроксимацией данных методом наименьших квадратов)

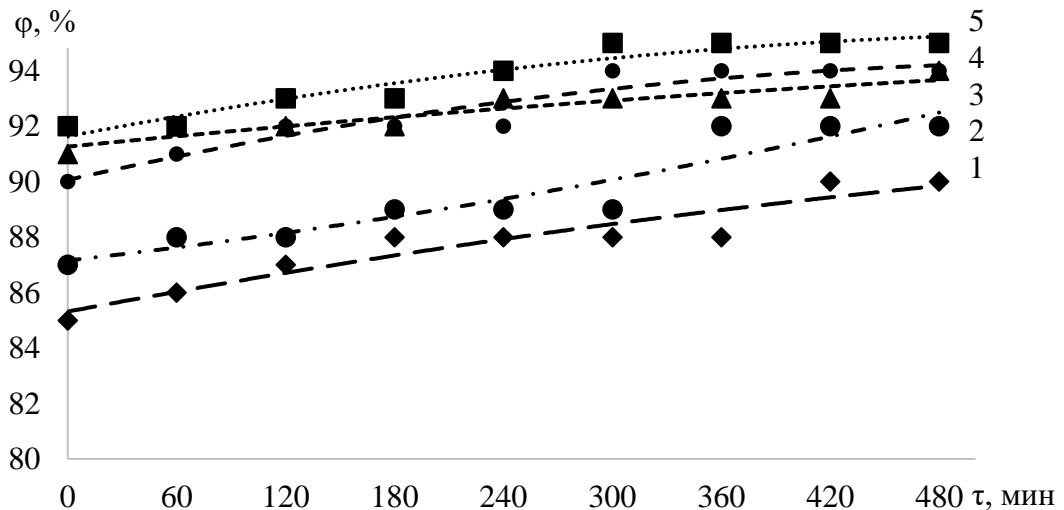


Рисунок 3.19 – Зависимость селективности мембран от времени при  $t=323$  К, концентрации НП  $500$  мг/дм<sup>3</sup>,  $\Delta P = 0,4$  МПа для полимерных трубчатых мембран: 1 – фтропласт; 2 полисульфонамид; 3 – полисульфон; 4 – поливинилхлорид; 5 – полиэфирсульфон

(кривые получены аппроксимацией данных методом наименьших квадратов)

Анализ кривых на рисунке 3.18 показывает падение проницаемости на 50-60% через 4 часа после начала процесса разделения, затем происходит стабилизация. Данное явление связано с усадкой мембран и образованием слоя КП на поверхности мембраны.

Селективность с течением времени вырастает на 2-5% (рис. 3.19), что также объяснимо уменьшением среднего размера пор в результате усадки мембран и образования слоя КП.

#### 3.4.2.4 Исследование концентрации нефтепродуктов на удельную производительность процесса

Исследования проводились при разделении водомасляной эмульсии с содержанием примесей от 0,05 до 3 г/дм<sup>3</sup> трубчатыми ультрафильтрами из фторопласта, полисульфонамида, полисульфона, поливинилхлорида, полиэфирсульфона. Условия проведения ультрафильтрации: рабочее давление 0,2-0,5 МПа, температура 313 – 323 К, скорость потока 2,5 – 4 м/с. В качестве начальной точки исследования взята удельная производительность мембран по дистиллированной воде (табл.3.1).

На рисунке 3.20 показаны зависимости удельной производительности от концентрации примесей.



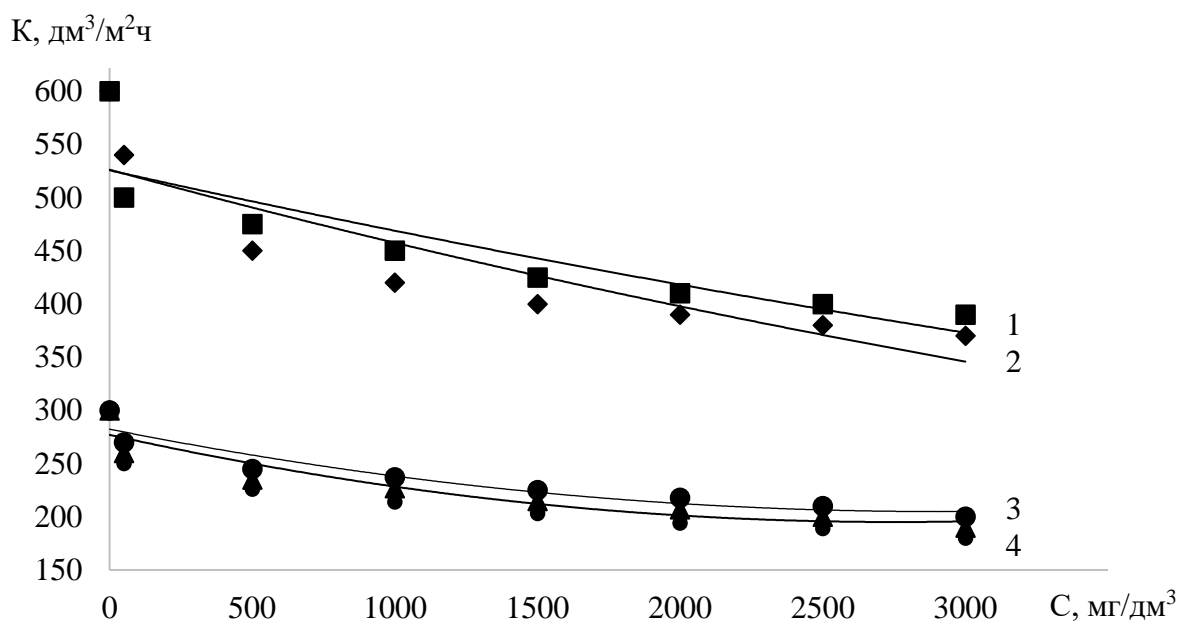


Рисунок 3.20 – Влияние концентрации нефтепродуктов в растворе на удельную производительность для полимерных трубчатых мембран: 1 – фторопласт; 2 полисульфонамид; 3 – полисульфон; 4 – поливинилхлорид; 5 – полиэфирсульфон

Анализ зависимостей, приведенных на рисунке 3.20, показывает отрицательное влияние концентрации на проницаемость мембран. Чем выше концентрация примесей, тем меньше проницаемость. Данное явление можно объяснить увеличением вязкости раствора и образованием слоя концентрационной и гелевой поляризации на поверхности разделения.

#### 3.4.2.5 Исследование влияния температуры на процесс разделения

Повышение температуры разделяемого раствора является основным способом интенсификации процесса с одной стороны и уменьшением селективности с другой.

Влияние температуры на производительность и селективность процесса представлена на рисунке 3.21. Исследования проводились для наиболее производительных мембран из фторопласта и полисульфонамида. Температура раствора изменялась от 293 до 323 К с интервалом в 10 градусов.

Условия проведения экспериментальных исследований:

- модельный раствор с концентрацией нефтепродуктов 500 мг/дм<sup>3</sup>;

- рабочее давление 0,4 МПа.

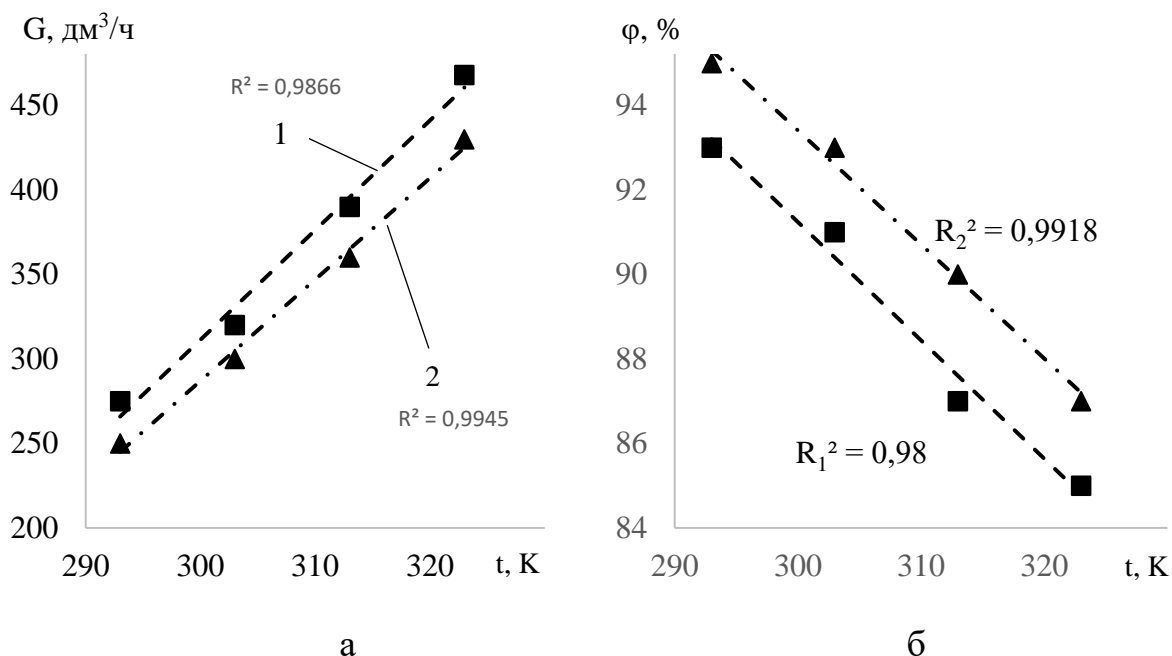


Рисунок 3.21 – Влияние температуры раствора на производительность и селективность процесса: точки экспериментальные данные, прямые аппроксимация: 1 – полисульфонамид; 2 – фторопласт (кривые получены аппроксимацией данных методом наименьших квадратов)

Из анализа графиков, представленных на рисунке 3.21 виден ожидаемый отклик системы мембрана – раствор на изменение температуры. С повышением температуры с 373 К до 323 К проницаемость предсказуемо увеличилась на 40%, а селективность понизилась с 93 - 95% до 85 – 87%. Главным образом, это связано с понижением вязкости раствора и возрастающим проскоком частиц загрязнений через полупроницаемую перегородку.

Линейная аппроксимация экспериментальных данных (рис. 3.21) дает высокую величину достоверности  $R^2 = 0,98...0,99$ . Таким образом, влияние температуры на проницаемость и селективность можно описать уравнением [196]

$$y = a \cdot x + b, \quad (3.21)$$

где  $a, b$  – коэффициенты аппроксимации.

Коэффициенты  $a$  и  $b$  рассчитываются по следующим формулам [196]:

$$a = \frac{n \cdot \sum_{i=1}^n x_i \cdot y_i - \sum_{i=1}^n x_i \cdot \sum_{i=1}^n y_i}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left( \sum_{i=1}^n x_i \right)^2}; \quad (3.22)$$

$$b = \frac{\sum_{i=1}^n y_i - a \cdot \sum_{i=1}^n x_i}{n}, \quad (3.23)$$

где  $n$  – количество опытов.

В результате расчетов получены уравнения адекватно описывающие влияния температуры:

на селективность (рис. 3.21 а)

$$\varphi_1 = 6,49 \cdot t - 1635,7; \quad (3.24)$$

$$\varphi_2 = 6 \cdot t - 1513; \quad (4.25)$$

на проницаемость (рис. 3.21 б)

$$G_1 = -0,28 \cdot t + 175,24; \quad (3.26)$$

$$G_2 = -0,27 \cdot t + 174,41. \quad (3.27)$$

Полученные закономерности адекватно описывают изменение проницаемости и селективности от температуры в пределах от 373 до 323 К.

#### 3.4.2.6 Исследование влияния давления и скорости потока на процесс разделения

В ходе лабораторных экспериментов были получены результаты по влиянию рабочего давления на проницаемость и селективность (рис. 3.22 – 3.24).

В исследованиях использовались фторопластовые и полисульфонамидные мембраны.

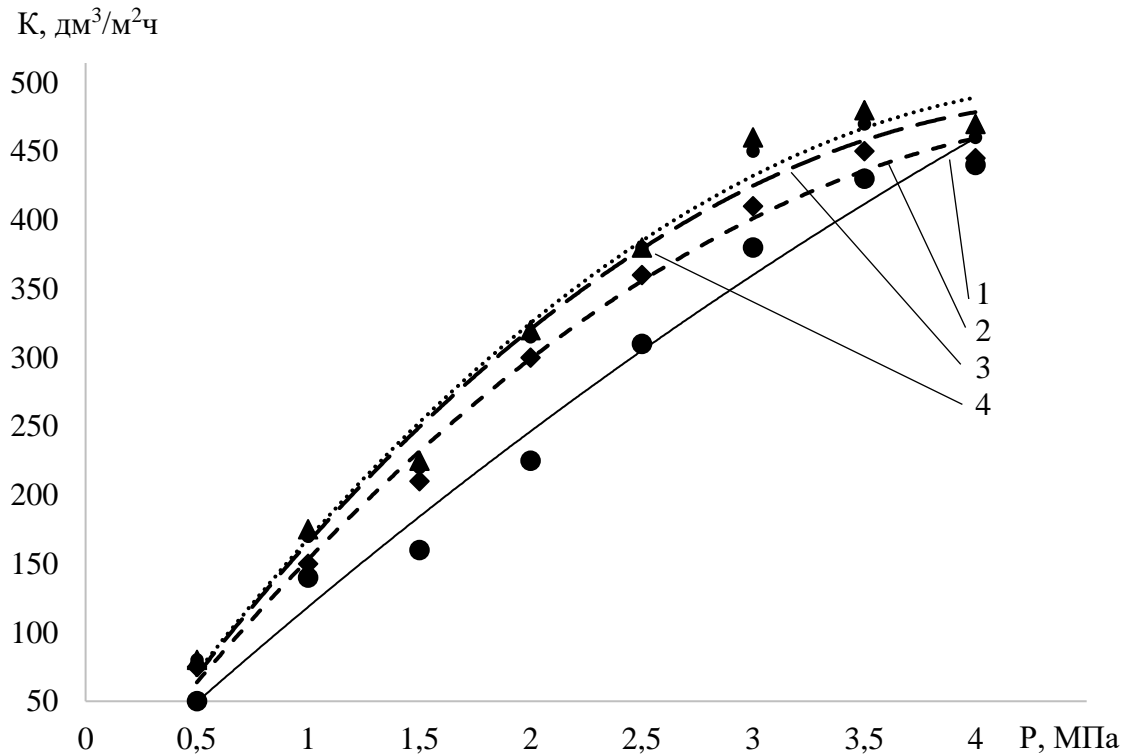


Рисунок 3.22 – Влияние давления на производительность процесса мембран из фторопласта при скорости потока: 1 –  $u = 1$  м/с; 2 –  $u = 2$  м/с; 3 –  $u = 3$  м/с; 4 –  $u = 1$  м/с

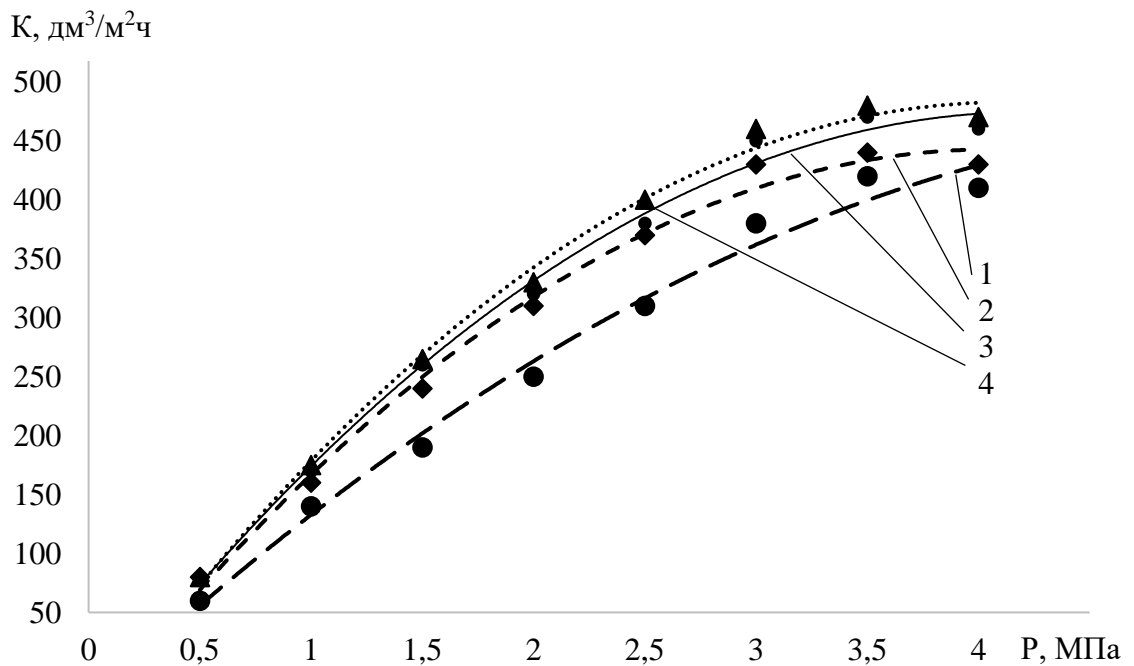


Рисунок 3.23 – Влияние давления на производительность процесса мембран из полисульфонамида при скорости потока: 1 –  $u = 1$  м/с; 2 –  $u = 2$  м/с; 3 –  $u = 3$  м/с; 4 –  $u = 1$  м/с

Условия проведения экспериментов:

- модельный раствор с концентрацией НП,  $C = 500 \text{ мг/дм}^3$ ;
- изменение давления от 0,5 до 4 МПа с шагом 0,5 МПа;
- измерения проводились для различных скоростей потока раствора,  $w = 1, 2, 3, 4 \text{ м/с}$ ;
- температура модельного раствора 313 К.

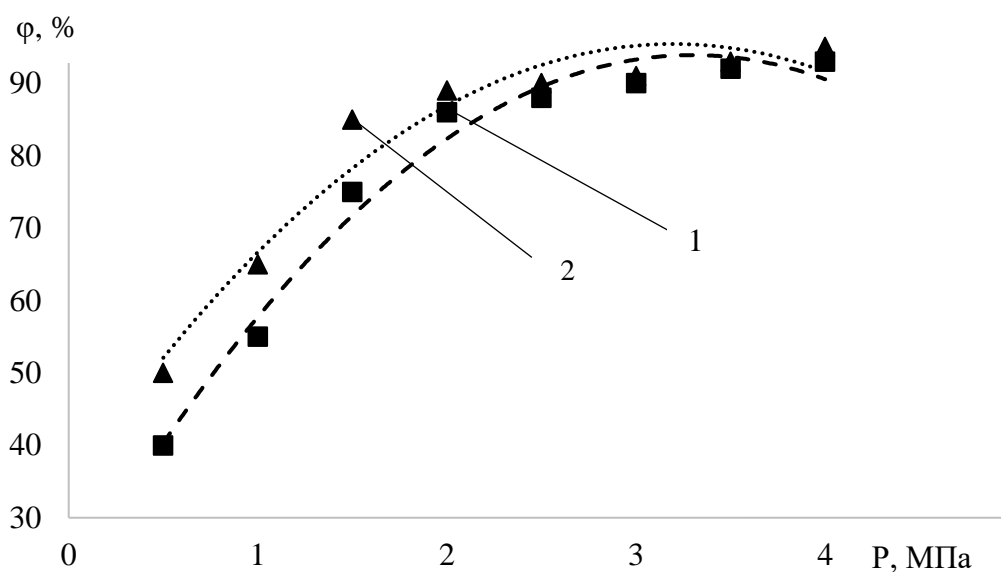


Рисунок 3.24 – Влияние давления на селективность процесса: 1 – фторопласт; 2 – полисульфонамид

Как и ожидалось, повышение давления приводит к увеличению удельной производительности. При изменении рабочего давления с 0,5 МПа до 3 - 3,5 МПа наблюдалось увеличение проницаемости в 8 - 9 раз с  $50 \text{ дм}^3/\text{м}^2\text{ч}$  до  $400 - 450 \text{ дм}^3/\text{м}^2\text{ч}$ . При повышении давления до 4 МПа наблюдалось уменьшение проницаемости. Это явление объясняется уплотнением слоя КП и ГП и более большой усадкой полупроницаемой перегородки.

В целом картина изменения проницаемости от рабочего давления одинакова при всех скоростях потока раствора. Из графиков на рисунке 3.22 и 3.24 можно сказать, что наиболее оптимальными, с точки зрения

производительности, являются режимы процесса при рабочем давлении 3 – 3,5 МПа и скорости потока раствора в мембранном канале 3-4 м/с.

Увеличение селективности от повышения рабочего давления также можно объяснить уплотнением слоя КП и усадкой мембран, в результате чего диаметр пор уменьшился, часть пор подверглась закупорке и проскок частиц загрязнений уменьшился.

### 3.5 Выводы по 3 главе

1. Разработаны экспериментальные установки для исследования процессов разделения водомасляных систем с использованием как полимерных, так и керамических мембран.

2. Предложены методики экспериментальных исследований процесса разделения водомасляных систем.

3. Разработан метод экспресс анализа определения концентрации примесей методом турбодиметрии.

5. Определен состав отработанных водомасляных систем, с помощью аттестованных методов посредством современного аналитического оборудования. Определены основные вещества в составе отработанных ВМС: НП, ПАВ, жиры, концентрация которых не удовлетворяет установленным нормативам к составу сточных вод, сбрасываемых в промышленную канализацию.

6. Сделан вывод о том, что производительность мембран во многом зависит от структуры микропористого слоя и его свойств. Данные по удельной производительности мембран свидетельствуют о том, что мембраны из фторопласта и керамики наиболее целесообразно применять при разделении отработанных моторных масел.

7. Получен результат, показывающий, что повышение температуры разделяемого раствора, является наилучшим способом интенсификации

процесса ультрафильтрации. Производительность мембран при изменении температуры с 313 К до 383 К увеличилась почти в 8 раз.

8. В результате проведенных экспериментов исследовано влияние давления на проницаемость и селективность. Определено, что наибольшая производительность и лучшая селективность получается при перепаде давления 0,3 – 0,4 МПа.

9. Определено, что отработанная эмульсия является полидисперсной системой с размерами частиц 56 нм и 144 нм, а после разрушения эмульсии происходит увеличение размера частиц до 113 нм и 959 нм, что соответствует рабочему диапазону УФ мембран.

10. Установлено, что с увеличением концентрации НП происходит непрерывное уменьшение удельной производительности мембраны, связанное с повышением вязкости жидкости. При увеличении концентрации НП в водомасляной эмульсии до 3 г/дм<sup>3</sup> удельная производительность УФ мембраны снижается на 40 - 50 %.

## Часть II Расчетно-экспериментальное исследование и промышленное освоение процессов ультрафильтрации водомасляных систем

### Глава 4. Экспериментальное подтверждение основных закономерностей модельных представлений

#### 4.1 Адекватность математической модели нелинейности падения давления и проницаемости в круглых каналах с отбором массы

Проверку адекватности модели нелинейности изменения рабочего давления в круглом мембранном канале проводилась с помощью сравнения расчета потерь давления по методике, приведенной в отечественной литературе [197] и по методике, изложенной в главе 2 и представленной на общественное обсуждение в работе [112].

Исходные данные для расчета гидравлического сопротивления ультрафильтрационной установки для разделения модельных растворов, содержащих дисперсии нефтепродуктов с использованием трубчатых полисульфонамидных мембран приведены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 - Исходные данные для расчета гидравлических потерь

Название параметра	Показатель
1	2
Удельная производительность мембраны ПСА-300 $G_i$ , $\text{м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{с}$ при начальном давлении $P_H$ :	
0,15 МПа	$2,86 \cdot 10^{-5}$
0,20 МПа	$3,55 \cdot 10^{-5}$
0,25 МПа	$3,77 \cdot 10^{-5}$
0,30 МПа	$3,50 \cdot 10^{-5}$
0,35 МПа	$3,44 \cdot 10^{-5}$
0,40 МПа	$3,33 \cdot 10^{-5}$



1	2
Подача исходного раствора $q_f$ , м <sup>3</sup> /с	$16 \cdot 10^{-3}$
Объемная скорость потока в единичном модуле $q'_f$ , м <sup>3</sup> /с	$3,3 \cdot 10^{-3}$
Объемная скорость потока в единичном трубчатом элементе $q_{ftr}$ , м <sup>3</sup> /с	$0,47 \cdot 10^{-3}$
Скорость потока в трубчатом канале $u$ , м/с	4,5
Диаметр трубчатого канала $d_k$ , м	$12 \cdot 10^{-3}$
Число трубчатых элементов в мембранном модуле $n$ , ед	7
Общее число трубчатых элементов $n_{ftr}$ , ед	3
Кинематическая вязкость раствора $\nu$ , м <sup>2</sup> /с	$1,1 \cdot 10^{-6}$
Динамическая вязкость раствора $\mu$ , Пас	$1,27 \cdot 10^{-3}$
Плотность раствора $\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	1154
Концентрация растворителя $C_v$ , кг/кг	0,997
Высота дренажного слоя $\delta_d$ , м	$0,5 \cdot 10^{-3}$
Коэффициент гидравлического сопротивления $\chi_2$	100
Толщина активного слоя мембраны $l$ , м	$1 \cdot 10^{-6}$
Длина единичного модуля $l_{tr}$ , м	2

Разделение дисперсий проводилось на лабораторной установке (рис. 3.5), в которой мембранные трубчатые элементы соединены параллельно.

Расчет потерь давления в трубчатом модуле можно сделать, применив формулу Дарси [196]

$$\Delta P_a = \lambda \cdot \frac{l_{tr}}{d_k} \cdot \frac{\rho u^2}{2} \cdot n_{ftr} \quad (4.1)$$

Трубчатый мембранный элемент представляет собой цилиндрический канал со средней шероховатостью в следствии отложения растворенных веществ и образования осадка на поверхности разделения. Для турбулентного и переходного режима течения в трубе со средней шероховатостью коэффициент трения можно определить при помощи уравнения Коулбрука [196]

$$\frac{1}{\lambda^{0,5}} - 2 \cdot \lg\left(\frac{k}{3,7 \cdot d} + \frac{2,51}{\text{Re} \cdot \lambda^{0,5}}\right), \quad (4.2)$$

где  $k$  – шероховатость поверхности трубы,  $k = (2 - 9) \cdot 10^{-5}$  м [196].

Однако, уравнение Коулбрука трудно решается в явном виде по отношению к  $\lambda$ . Поэтому на практике пользуются приближенными формулами.

Таким образом, коэффициент трения для турбулентного режима в трубе со средней шероховатостью можно определить по производной экспериментальных испытаний Аутори [158, 159]

$$\lambda = \frac{0,07}{\text{Re}^{0,13} \cdot d_k^{0,14}}. \quad (4.3)$$

После подстановки уравнения (4.3) в (4.1) и соответствующего преобразования потери давления в трубчатом мембранном элементе определяются по выражению

$$\Delta P_a = 0,035 \cdot l_{tr} \cdot n_{fir} \cdot v^{0,13} \cdot \rho \cdot \frac{u^{1,87}}{d_k^{1,27}}, \quad (4.4)$$

$$\Delta P_a = 0,035 \cdot 2 \cdot 3 \cdot (1,1 \cdot 10^{-6})^{0,13} \cdot 1154 \cdot \frac{4,5^{1,87}}{(12 \cdot 10^{-3})^{1,27}} = 0,18 \text{ МПа}.$$

Сопrotивление в дренажном канале в виду малого пути пермеата, равного толщине пористой полимерной трубки невелико. Поэтому в аппаратах с полимерными трубчатыми мембранами потерями в дренаже можно пренебречь [66].

Давление на выходе из ультрафильтрационной установки в этом случае

$$P_k = 0,25 - 0,18 = 0,07 \text{ МПа}.$$

Расчетное давление на выходе из мембранного модуля, полученное в среде MATCAD по алгоритму, изложенному в главе 2 данной диссертационной работы для начального давления  $P_H = 0,25$  МПа составило  $P_k = 0,1986$  МПа.

Расчеты для остальных значений давления на выходе из баромембранной установки выполняются аналогично и представлены в таблице 4.2.

Сравнительный анализ потерь давления приведен в таблице 4.2 и рисунке 4.1.

Таблица 4.2 - Сравнительный расчет потерь давления в мембранных аппаратах трубчатого типа

Давление на входе	Перепад давления	Площадь мембраны	Удельная производительность мембраны	Давление на выходе (по методу в литературе)	Давление на выходе (по предлагаемому методу)	Давление на выходе (опытные данные)
$P_H$ , МПа	$\Delta P$ , МПа	$S$ , м <sup>2</sup>	$G \cdot 10^5$ , м <sup>3</sup> /м <sup>2</sup> с	$P_{кл}$ , МПа	$P_{кр}$ , МПа	$P_{ко}$ , МПа
0,25	0,15	15	2,86	0,0700	0,1986	0,20
0,30	0,20	15	3,55	0,0860	0,2137	0,23
0,35	0,25	15	3,77	0,9350	0,2350	0,27
0,40	0,30	15	3,50	0,1280	0,2626	0,30
0,45	0,35	15	3,44	0,1510	0,2940	0,33
0,50	0,40	15	3,33	0,2060	0,3188	0,35

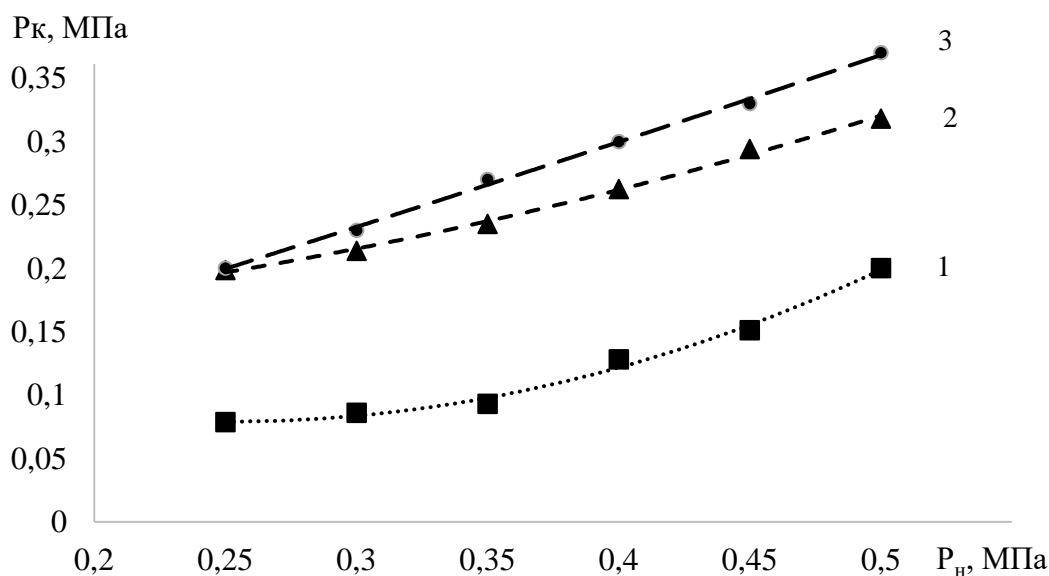


Рисунок 4.1 - Сравнительный анализ расчетных и экспериментальных данных потери давления в баромембранном трубчатом аппарате:

1 – расчетные значения по методике, изложенной в отечественной литературе; 2 – расчет по предлагаемому методу; 3 – экспериментальные данные

Эксперимент подтвердил влияние величины удельной производительности на потери давления. Потери давления, рассчитанные по методу, принятому в отечественной практике на 40 - 60% ниже значений, полученных в результате эксперимента.

## 4.2 Адекватность модели процесса ультрафильтрации, учитывающая физическую кинетику в пограничном слое

### 4.2.1 Методика проведения эксперимента

Селективность  $\phi$  и удельная производительность  $g$  мембраны в формулах (2.90) и (2.91) определяются экспериментально. В результате анализа априорной информации установлено несколько характеристик технологического процесса разделения, оказывающих влияние на изменение диффузионного слоя, а значит, и на селективность и проницаемость с различной степенью интенсивности. В качестве основных выбраны следующие параметры: для удельной проницаемости - перепад давления  $P$ , скорость протекания раствора над мембраной  $\vartheta$ , вязкость разделяемого раствора  $\nu$ ; для селективности – перепад давления  $P$ , концентрация примесей в исходном растворе  $C_1$  и вязкость разделяемого раствора  $\nu$  [199].

Влияние параметров изучалось в лабораторных условиях. Ультрафильтрации подвергались сточные воды, содержащие нефтепродукты.

Разделение проводилось с использованием полимерных анизотропных трубчатых мембран фирмы НПО «Владипор» на основе фторопласта (УФФК) и полисульфонамида (ПСА), изготовленных согласно ТУ 6559-88, 605 – 221-734-83, 655-4-88, на лабораторной установке, позволяющей очищать сточные воды, концентрировать примеси и замерять количество ультрафильтрата и концентрата, полученного за определенное время при различных режимах исследования.

Определение технологических параметров, характеризующих процесс разделения, проводилось следующим образом:

- давление на входе и выходе из мембранного элемента в трубопроводе замерялось пружинными манометрами;

- расход жидкости, подаваемый насосом на мембранный элемент, определялся как по данным характеристики насоса, так и по замерам объема жидкости тарированной колбой с помощью секундомера;

- скорость движения жидкости над мембраной определялась как частное от деления расхода подаваемой жидкости на площадь поперечного сечения трубчатого мембранного элемента;

- вязкость растворов замерялась по вискозиметру капиллярному стеклянному ВПЖТ-2;

- температура исходного раствора и ультрафильтрата замерялась с помощью ртутного технического термометра марки ТЛ-4 с ценой деления 0,1 °С;

- концентрация нефтепродуктов определялась с помощью разработанной ускоренной методики на основе светорассеяния частиц в водном растворе и фотоэлектроколориметра модели «Экотест-2020-РС» [168];

- селективность (задерживающая способность мембран) определялась по формуле

$$\varphi = \frac{(C_1 - C_2)}{C_1} \cdot 100\% . \quad (4.5)$$

Для определения значимости параметров применялся метод полного факторного эксперимента.

Условия экспериментов приведены в таблицах 4.3, 4.4.

Таблица 4.3 - Условия проведения экспериментов (проницаемость)

Характеристика процесса	Давление, $x_1$ , МПа	Скорость, $x_2$ , м/с	Кинематическая вязкость $x_3 \cdot 10^6$ м <sup>2</sup> /с
Основной уровень, $x_{0i}$	0,25	3,2	1,1
Интервал варьирования, $\Delta x_i$	0,15	1,0	0,08
Верхний уровень	0,4	4,2	1,02
Нижний уровень	0,1	2,2	1,18

Таблица 4.4 - Условия проведения экспериментов (селективность)

Характеристика процесса	Давление, $x_1$ , МПа	Концентрация примесей, $x_2$ , кг/м <sup>3</sup>	Кинематическая вязкость $x_3 \cdot 10^6$ м <sup>2</sup> /с
Основной уровень, $x_{0i}$	0,25	7	1,1
Интервал варьирования, $\Delta x_i$	0,15	3	0,08
Верхний уровень	0,4	10	1,02
Нижний уровень	0,1	4	1,18

Матрица планирования и результаты полного факторного эксперимента приведены в таблицах 4.5, 4.6.

Таблица 4.5 - Матрица планирования и результаты экспериментов (проницаемость)

Номер опыта	Факторы						Функция отклика	
							Среднее арифметическое значение двух параллельных опытов мембрана ПСА	Среднее арифметическое значение двух параллельных опытов мембрана УФФК
	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$\Delta P$ , МПа	$\vartheta$ , м/с	$\nu \cdot 10^6$ м <sup>2</sup> /с	$g \cdot 10^4 \text{ м}^3 / (\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{МПа})$	
1	-	-	-	0,1	2,2	1,18	0,070	0,051
2	+	-	-	0,4	2,2	1,18	0,078	0,058
3	-	+	-	0,1	4,2	1,18	0,092	0,070
4	+	+	-	0,4	4,2	1,18	0,116	0,075
5	-	-	+	0,1	2,2	1,02	0,094	0,078
6	+	-	+	0,4	2,2	1,02	0,099	0,080
7	-	+	+	0,1	4,2	1,02	0,112	0,085
8	+	+	+	0,4	4,2	1,02	0,126	0,091

Таблица 4.6 - Матрица планирования и результаты экспериментов (селективность)

Номер опыта	Факторы						Функция отклика	
							Среднее арифметическое значение двух параллельных опытов мембрана ПСА	Среднее арифметическое значение двух параллельных опытов мембрана УФФК
							φ, %	
$x_1$	$x_2$	$x_3$	$\Delta P$ , МПа	$C_1$ , кг/м <sup>3</sup>	$v \cdot 10^6$ , м <sup>2</sup> /с			
1	-	-	-	0,1	4	1,18	99,8	99,8
2	+	-	-	0,4	4	1,18	90,3	94,6
3	-	+	-	0,1	10	1,18	99,3	99,5
4	+	+	-	0,4	10	1,18	84,6	87,3
5	-	-	+	0,1	4	1,02	99,8	99,8
6	+	-	+	0,4	4	1,02	99,0	99,3
7	-	+	+	0,1	10	1,02	99,3	99,8
8	+	+	+	0,4	10	1,02	85,5	88,5

После обработки данных путем регрессионного анализа получены зависимости для определения удельной проницаемости мембран ПСА и УФФК, которые в поименованных величинах имеют вид:

$$g_{\text{ПСА}} = 0.021 + 0.038 \cdot P + 0.012 \cdot g - 1.695 \cdot 10^4 \cdot v; \quad (4.6)$$

$$g_{\text{УФФК}} = 0.016 + 0.028 \cdot P + 0.01 \cdot g - 1.435 \cdot 10^4 \cdot v; \quad (4.7)$$

$$\varphi_{\text{ПСА}} = 0.06 + 34.8 \cdot C_1 + 0.71 \cdot P_1 + 1 \cdot 10^4 \cdot v; \quad (4.8)$$

$$\varphi_{\text{УФФК}} = 0.11 + 44.8 \cdot C_1 + 0.91 \cdot P_1 + 1.12 \cdot 10^4 \cdot v. \quad (4.9)$$

Полученными зависимостями рекомендуется пользоваться для расчета удельной проницаемости и селективности процесса разделения сточных вод, содержащих дисперсии нефтепродуктов при доверительной вероятности 0,95.

#### 4.2.2 Результаты исследования и обсуждение

Движущей силой ультрафильтрации является перепад давления до и после мембраны. Одновременно с этим создание в аппарате определенных гидродинамических режимов является необходимым условием для предотвращения образования осадка. Для уменьшения его отрицательного влияния необходимо турбулизировать прилегающий к поверхности мембраны слой жидкости, чтобы ускорить процесс переноса растворенного вещества в ядро разделяемого потока (рис. 4.2).

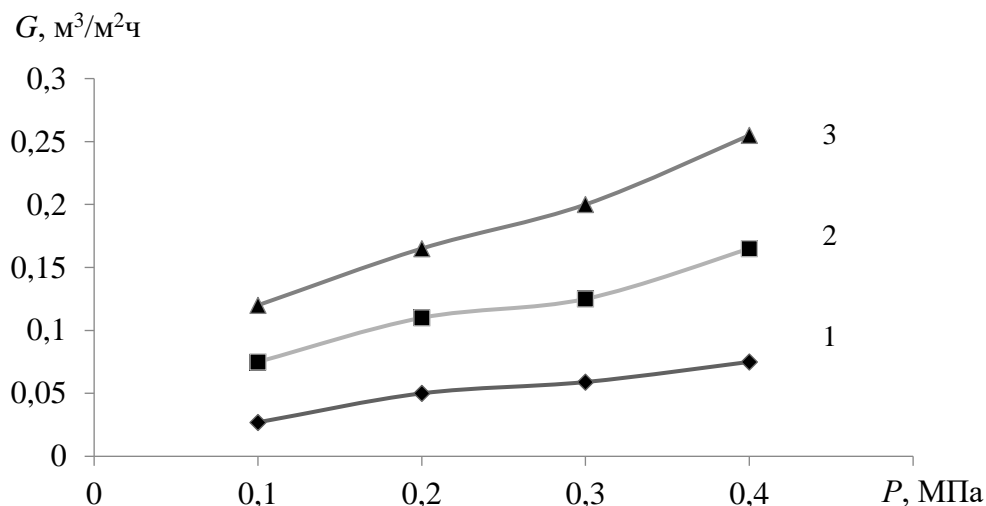


Рисунок 4.2 - Зависимость удельной производительности мембраны на основе ПСА от давления при различных значениях критерия Рейнольдса:

1 -  $Re = 13000$ ,  $u = 2,3$  м/с; 2 -  $Re = 25000$ ,  $u = 4,42$  м/с;

3 -  $Re = 37000$ ,  $u = 6,54$  м/с

Из приведенных на рисунке 4.2 зависимостей следует, что при увеличении перепада давления в 2 раза производительность увеличилась в 1,5-2 раза, а с увеличением скорости потока над мембранной с 2,3 м/с ( $Re=13000$ ) до 6,54 м/с ( $Re=37000$ ) производительность выросла в 3-4 раза. Это означает, что более сильное влияние на проницаемость и величину образования диффузионного слоя оказывает скорость раствора.



Результаты решения уравнений (2.95 – 2.97) для водных растворов дисперсии нефтепродуктов, разделяемых полимерными мембранными трубчатыми модулями фирмы «Владипор» типа БТУ-0,5/2 по ТУ 605-221-704-83, представлены на рисунках 4.3 – 4.5.

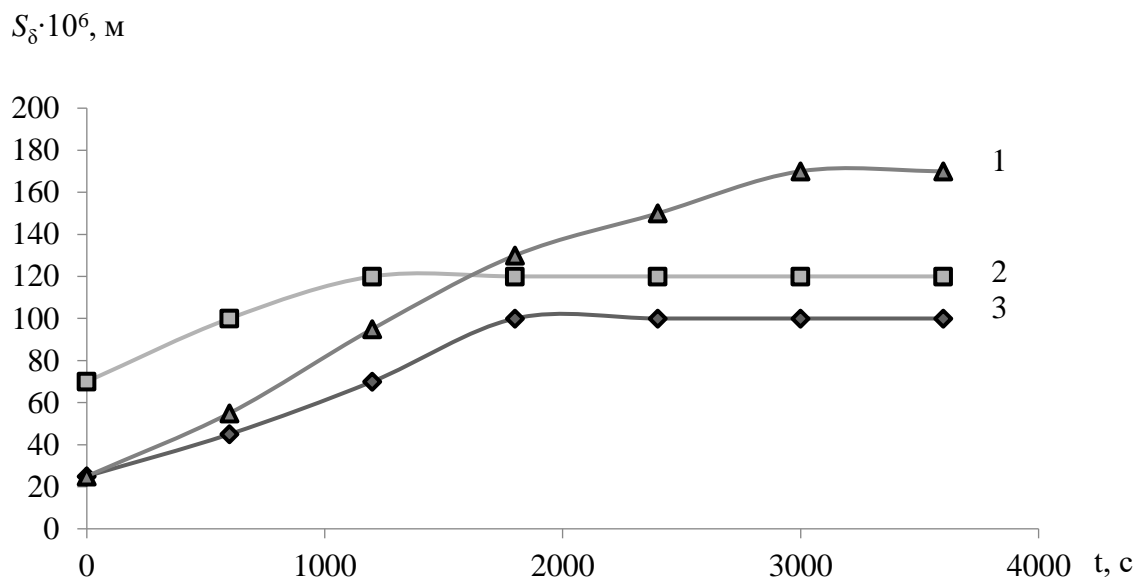


Рисунок 4.3 - Зависимость толщины диффузионного слоя в выходном сечении канала от времени:  $l = 0,5 \text{ м}$ ;  $T = 293 \text{ К}$ ;  $P = 0,2 \text{ МПа}$ ; 1 -  $C_1 = 3 \text{ кг/м}^3$ ,  $u = 1 \text{ м/с}$ ; 2 -  $C_1 = 10 \text{ кг/м}^3$ ,  $u = 2 \text{ м/с}$ ; 3 -  $C_1 = 3 \text{ кг/м}^3$ ,  $u = 4.8 \text{ м/с}$

Анализируя рисунок 4.3, можно сделать вывод о том, что начальная концентрация раствора слабо влияет на длительность нестационарного периода ультрафильтрации. Последнее существенно зависит от выходной скорости потока  $u$ , увеличиваясь с ростом диаметра канала и с уменьшением скорости.

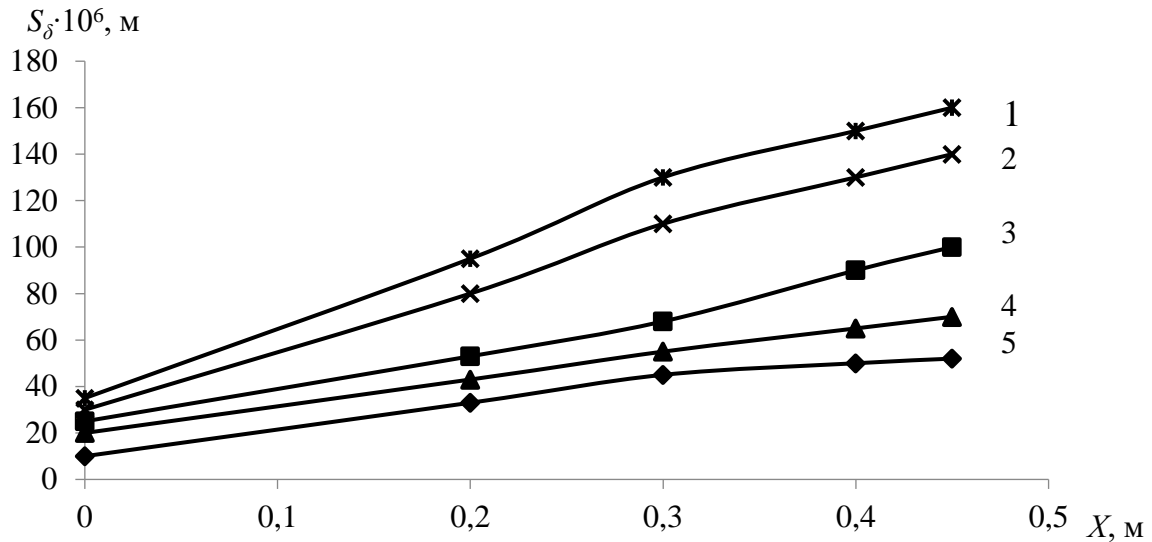


Рисунок 4.4 - Изменение толщины осадка вдоль канала при различном времени наблюдения:  $R=12 \cdot 10^{-3}$  м;  $C_1=3$  кг/м<sup>3</sup>,  $u=1$  м/с;  $T=293$ К;  $P=0,2$  МПа; мембрана ПСА; 1 -  $t \geq 3600$  с.; 2 -  $t = 2400$  с; 3 -  $t = 1800$  с; 4 -  $t = 1200$  с; 5 -  $t = 600$  с

На рисунке 4.4 показан рельеф слоя геля вдоль канала для различных моментов времени для мембраны ПСА. На начальном участке канала протяженностью менее 20 % его длины, диффузионный слой не образуется. Активное нарастание диффузионного слоя происходит на расстоянии концентраций от начального значения  $C_H$  до концентрации гелеобразования  $C_s$ .

На рисунке 4.5 показано влияние скорости движения раствора у входа в канал на толщину диффузионного слоя  $S_\delta$  для мембран ПСА и УФФК.

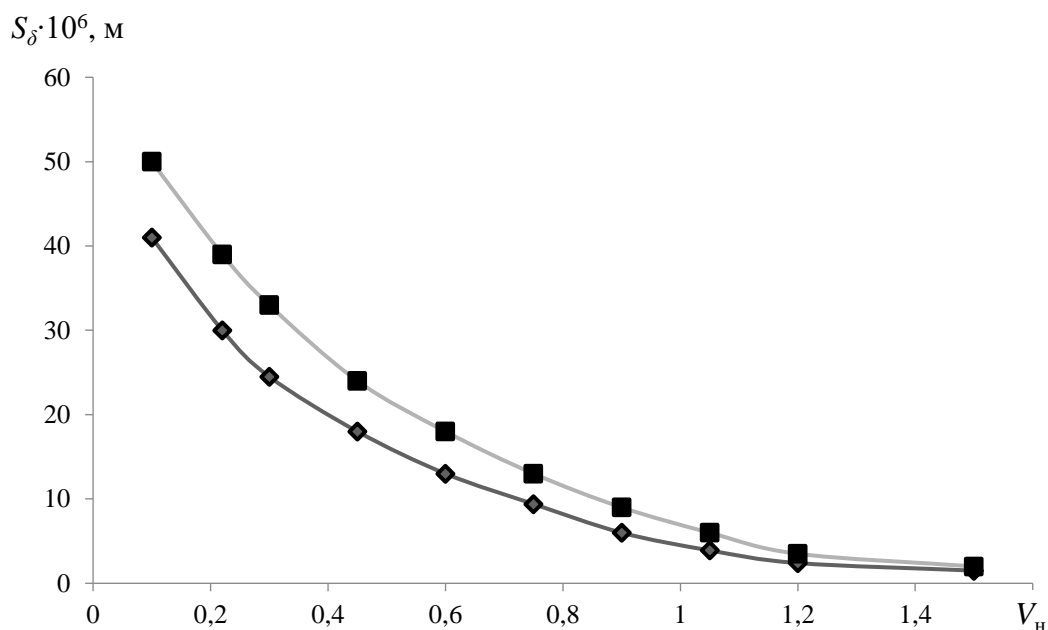


Рисунок 4.5 - Зависимость толщины диффузионного слоя на выходном сечении канала от начальной скорости коллоидной смеси:

$l = 0.5 \text{ м}$ ;  $T = 293 \text{ К}$ ;  $P = 0,2 \text{ МПа}$ ;  $C_1 = 0.3 \text{ кг/м}^3$ ; 1 - мембрана УФФК;  
2 - мембрана ПСА

Для заданных условий процесса разделения существует значение скорости  $u_k$ , при котором осадок не образуется.

Это значение зависит от высоты межмембранного канала, концентрации исходного раствора и его температуры, перепада давления на мембране. С изменением этих параметров значение  $u_k$  может быть сдвинуто в ту или другую сторону. Скорость  $u_k$  может быть найдена экстраполяцией зависимости  $S(u)$  в точку, соответствующую значению  $S = 0$ .

Для определения адекватности полученной модели проведен сравнительный анализ экспериментальных и расчетных значений концентрации за определенные промежутки времени для мембраны ПСА, которые приведены в таблице 4.7.

Таблица 4.7 - Проверка адекватности модели

Коэффициент динамической вязкости $\mu \cdot 10^3, \text{ м}^2/\text{с}$	Толщина диффузионного слоя $S_\delta \cdot 10^6, \text{ м}$	Суммарная длина мембраны $l, \text{ м}$	Время эксперимента $\tau, \text{ с}$	Расчетная концентрация $C_2, \text{ кг}/\text{м}^3$	Фактическая концентрация $C_2, \text{ кг}/\text{м}^3$	Погрешность $\Delta, \%$
1.27	0	0	0	-	3,0	-
1.27	25	1200	600	4,46	4,4	-1.36
1.27	50	2400	1200	10,48	10,5	+1.90
1.29	100	3600	1800	13,32	13,4	+5.87
1.31	125	4800	2400	27,81	29,0	+4.10
1.33	150	6000	3000	35,26	35,3	+0.11
1.34	160	7200	3600	46,84	47,1	-0.55
1.35	160	8400	4200	55,12	55,7	+1.04
1.37	160	9600	4800	64,34	65,0	+1.01
1.39	160	10800	5400	70,91	71,2	+0.40
1.40	160	12000	6000	74,38	76,1	+2.36
1.42	160	13200	6600	77,36	78,3	+1.20

При различной продолжительности процесса разделения сточной воды с начальным содержанием дисперсии нефтепродуктов  $3 \text{ кг}/\text{м}^3$ , измеряли значение концентрации в резервуаре для сбора концентрата и сравнивали с предварительно рассчитанными. Как видно из данных, приведенных в таблице 4.7, разница между фактическими и рассчитанными значениями концентраций составляет менее 10%, что подтверждает справедливость использованных для расчета предложенных соотношений.

#### 4.3 Адекватность модели образования осадка на поверхности

разделения за счет турбулентной диффузии частиц из ядра потока

##### 4.3.1 Методика экспериментальных исследований

В качестве объекта исследования было использовано отработанное моторное масло с характеристиками, представленными в таблице 4.8.

Таблица 4.8 - Характеристики отработанного моторного масла

Физико-химические характеристики	ОММ "ЛУКОЙЛ"
1. Температура вспышки в открытом тигле, °С	169
2. Вязкость кинематическая, $10^{-6}$ м <sup>2</sup> /с, при 100 °С	12,1
3. Кислотное число масла мг КОН/г	4,87
4. Щелочное число масла мг КОН/ г	0
5. Содержание воды, % масс,	0,005
6. Содержание мех. примесей масс. %	0,1811
7. Плотность при 20 °С г/см <sup>3</sup>	0,8902
8. Цвет нефтепродуктов, ед. ЦНТ	Более 8,0
9. Зольность масла с присадками, масс. %,	0,7122

В эксперименте использовалась суспензия: масло с твердой фазой в виде кристаллов нефтяного кокса, при  $t = 373$  К, трубчатый мембранный элемент с внутренним диаметром  $d = 0,006$  м, длиной  $L = 0,8$  м, пористостью мембраны  $\varepsilon = 0,6$  и средней скоростью оттока жидкости  $W_p = 0,07 - 0,1$  м/с. Концентрация примеси составляла  $C = 0,01$  кг/кг. Плотность твердой фазы  $\rho_{\text{ч}} = 2100$  кг/м<sup>3</sup>. Плотность и вязкость масла  $\rho = 880$  кг/м<sup>3</sup>;  $\mu = 0,0101$  Па·с. Скорость суспензии в трубке  $V = 1, 5, 10$  м/с.

В качестве мембранного элемента использовалась трубчатая керамическая одноканальная ультрафильтрационная мембрана, производства ООО «КерамикФильтр» г. Москва. Перепад давления в мембранном модуле составлял 0,4 МПа.

Для измерения частиц загрязнений использовался акустический анализатор частиц APS-100 (рис. 3.3).

## 4.3.2. Обсуждение экспериментальных исследований

Изменение значений числа Рейнольдса от скорости течения жидкости в трубке представлено в таблице 3.7 и проиллюстрировано на рисунке 3.16 главы 3.

Как видно из таблицы 3.7 и рисунка 3.16 турбулентный режим течения начинается при скорости близкой к  $u = 5$  м/с.

Результаты расчета интервала размеров частиц способных к турбулентной миграции из ядра потока, соответствующих II группе по условию (2.120), представлены в таблице 4.9.

Таблица 4.9 - Размеры частиц, обладающих инерционностью

$u$ , м/с	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$d_p \cdot 10^6$ , м										
от	28,5	21,4	17,8	15,7	14,4	12,9	12,08	11,33	10,71	10,19
до	29000	21000	18000	16000	14000	13000	12000	11000	10800	10000

Результаты расчета эффективности переноса частиц в трубках представлены в таблицах 4.10, 4.11, 4.12 и на рисунках 4.6 - 4.11.

Таблица 4.10 - Результаты расчета эффективности переноса частиц в трубках при  $Re = 522$ ,  $u = 1$  м/с

$Sc_{Br}$	5		15		25	
$d_p \cdot 10^6$ , м	12		18		21	
Уравнения	$\beta_d$	$\eta$	$\beta_d$	$\eta$	$\beta_d$	$\eta$
1	2	3	4	5	6	7
Прандтль	-	-	$4,6 \cdot 10^{-3}$	0,914	$2,86 \cdot 10^{-3}$	0,78
Карман	-	-	$3,76 \cdot 10^{-3}$	0,865	$2,36 \cdot 10^{-3}$	0,716
Дайслер	-	-	$3,68 \cdot 10^{-3}$	0,859	$2,62 \cdot 10^{-3}$	0,752

Продолжение таблицы 4.10

1	2	3	4	5	6	7
$Sc_{Br}$	50		75		100	
$d_q \cdot 10^6, \text{ м}$	27		31,6		34,8	
Прандтль	$1,459 \cdot 10^{-3}$	0,54	$0,98 \cdot 10^{-3}$	0,41	$0,74 \cdot 10^{-3}$	0,33
Карман	$1,22 \cdot 10^{-3}$	0,479	$0,82 \cdot 10^{-3}$	0,356	$0,62 \cdot 10^{-3}$	0,282
Дайслер	$1,65 \cdot 10^{-3}$	0,585	$1,26 \cdot 10^{-3}$	0,489	$1,04 \cdot 10^{-3}$	0,425
$Sc_{Br}$	200		300		400	
$d_q \cdot 10^6, \text{ м}$	43,8		50,2		55,3	
Прандтль	$0,37 \cdot 10^{-3}$	0,18	$0,25 \cdot 10^{-3}$	0,12	$0,18 \cdot 10^{-3}$	0,095
Карман	$0,31 \cdot 10^{-3}$	0,154	$0,21 \cdot 10^{-3}$	0,106	$0,16 \cdot 10^{-3}$	0,081
Дайслер	$0,65 \cdot 10^{-3}$	0,294	$0,49 \cdot 10^{-3}$	0,234	$0,41 \cdot 10^{-3}$	0,197

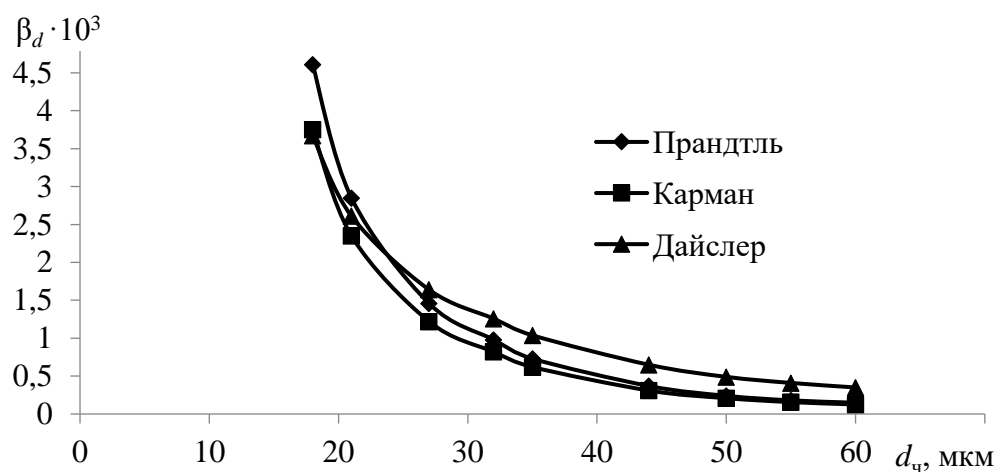


Рисунок 4.6 - Изменения значений коэффициента массотдачи  $\beta_d$  при средней скорости потока  $u = 1 \text{ м/с}$ :

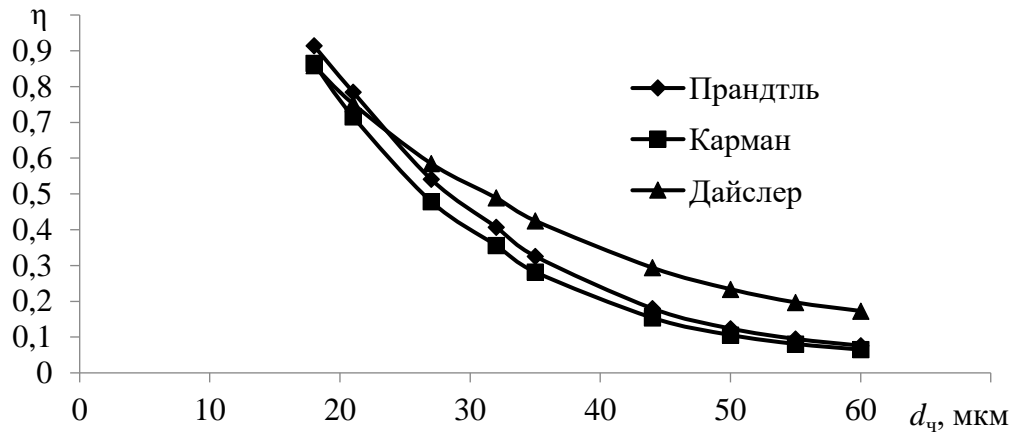


Рисунок 4.7 - Изменения значений интенсивности осаждения частиц  $\eta$  при средней скорости потока  $u = 1$  м/с

Таблица 4.11 - Результаты расчета эффективности переноса частиц в трубах при  $Re = 2614$ ,  $u = 5$  м/с

$Sc_{\text{Бр}}$	5		15		25	
$d_{\text{ч}} \cdot 10^6$ , м	12		18		21	
1	2	3	4	5	6	7
Уравнения	$\beta_d$	$\eta$	$\beta_d$	$\eta$	$\beta_d$	$\eta$
Прандтль	$48 \cdot 10^{-3}$	0,994	$21 \cdot 10^{-3}$	0,89	$13 \cdot 10^{-3}$	0,756
Карман	$34 \cdot 10^{-3}$	0,974	$15 \cdot 10^{-3}$	0,792	$9,36 \cdot 10^{-3}$	0,632
Дайслер	$25 \cdot 10^{-3}$	0,93	$12 \cdot 10^{-3}$	0,722	$8,54 \cdot 10^{-3}$	0,598
$Sc_{\text{Бр}}$	50		75		100	
$d_{\text{ч}} \cdot 10^6$ , м	27		31,6		34,8	
Прандтль	$6,9 \cdot 10^{-3}$	0,522	$4,69 \cdot 10^{-3}$	0,394	$3,55 \cdot 10^{-3}$	0,315
Карман	$4,9 \cdot 10^{-3}$	0,408	$3,33 \cdot 10^{-3}$	0,299	$2,52 \cdot 10^{-3}$	0,235
Дайслер	$5,4 \cdot 10^{-3}$	0,437	$4,1 \cdot 10^{-3}$	0,355	$3,39 \cdot 10^{-3}$	0,303



Продолжение таблицы 4.11

1	2	3	4	5	6	7
$Sc_{Бр}$	200		300		400	
$d_{ч} \cdot 10^6, м$	43,8		50,2		55,3	
Прандтль	$1,8 \cdot 10^{-3}$	0,174	$1,2 \cdot 10^{-3}$	0,12	$0,9 \cdot 10^{-3}$	0,092
Карман	$1,27 \cdot 10^{-3}$	0,127	$0,85 \cdot 10^{-3}$	0,087	$0,64 \cdot 10^{-3}$	0,066
Дайслер	$2,13 \cdot 10^{-3}$	0,204	$1,63 \cdot 10^{-3}$	0,16	$1,35 \cdot 10^{-3}$	0,134

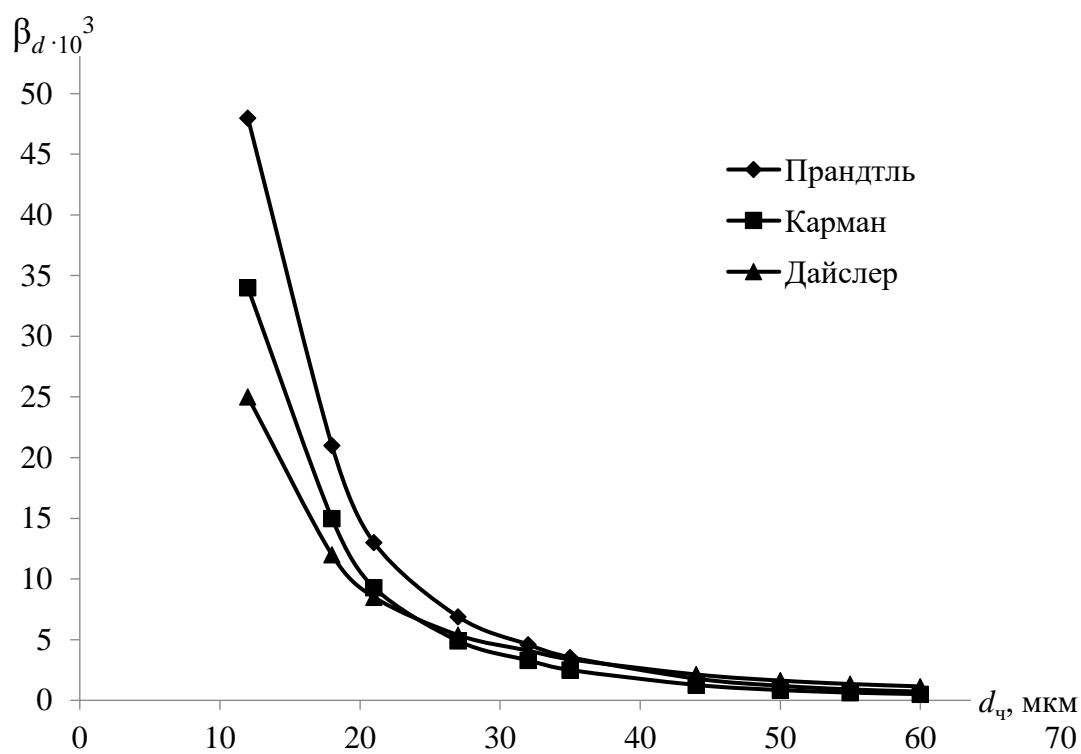


Рисунок 4.8 - Изменения значений коэффициента массотдачи  $\beta_d$  при средней скорости потока  $u = 5$  м/с

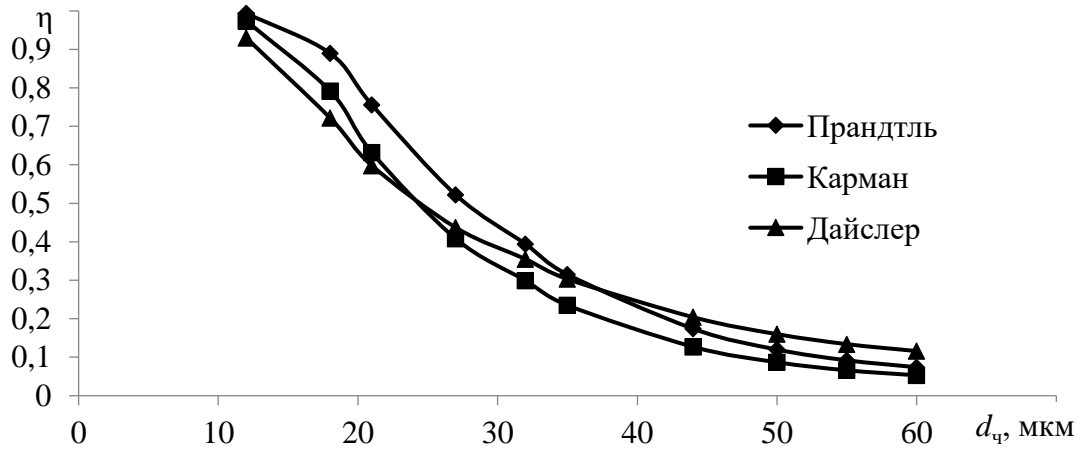


Рисунок 4.9 - Изменения значений интенсивности осаждения частиц  $\eta$  при средней скорости потока  $u = 5$  м/с

Таблица 4.12 - Результаты расчета эффективности переноса частиц в трубах при  $Re = 5228$ ,  $u = 10$  м/с

$Sc_{Бр}$	5		15		25	
$d_{ч} \cdot 10^6$ , м	12		18		21	
Уравнения	$\beta_d$	$\eta$	$\beta_d$	$\eta$	$\beta_d$	$\eta$
Прандтль	$91 \cdot 10^{-3}$	0,992	$41 \cdot 10^{-3}$	0,89	$27 \cdot 10^{-3}$	0,761
Карман	$63 \cdot 10^{-3}$	0,966	$28 \cdot 10^{-3}$	0,773	$18 \cdot 10^{-3}$	0,614
Дайслер	$44 \cdot 10^{-3}$	0,905	$21 \cdot 10^{-3}$	0,677	$15 \cdot 10^{-3}$	0,552
$Sc_{Бр}$	50		75		100	
$d_{ч} \cdot 10^6$ , м	27		31,6		34,8	
Прандтль	$14 \cdot 10^{-3}$	0,532	$9,7 \cdot 10^{-3}$	0,404	$7,6 \cdot 10^{-3}$	0,324
Карман	$9,4 \cdot 10^{-3}$	0,394	$6,4 \cdot 10^{-3}$	0,289	$4,8 \cdot 10^{-3}$	0,227
Дайслер	$9,5 \cdot 10^{-3}$	0,397	$7,2 \cdot 10^{-3}$	0,320	$5,9 \cdot 10^{-3}$	0,273
$Sc_{Бр}$	200		300		400	
$d_{ч} \cdot 10^6$ , м	43,8		50,2		55,3	
Прандтль	$3,7 \cdot 10^{-3}$	0,181	$2,5 \cdot 10^{-3}$	0,125	$1,9 \cdot 10^{-3}$	0,096
Карман	$2,45 \cdot 10^{-3}$	0,123	$1,6 \cdot 10^{-3}$	0,084	$1,2 \cdot 10^{-3}$	0,064
Дайслер	$3,8 \cdot 10^{-3}$	0,182	$2,9 \cdot 10^{-3}$	0,142	$2,4 \cdot 10^{-3}$	0,119

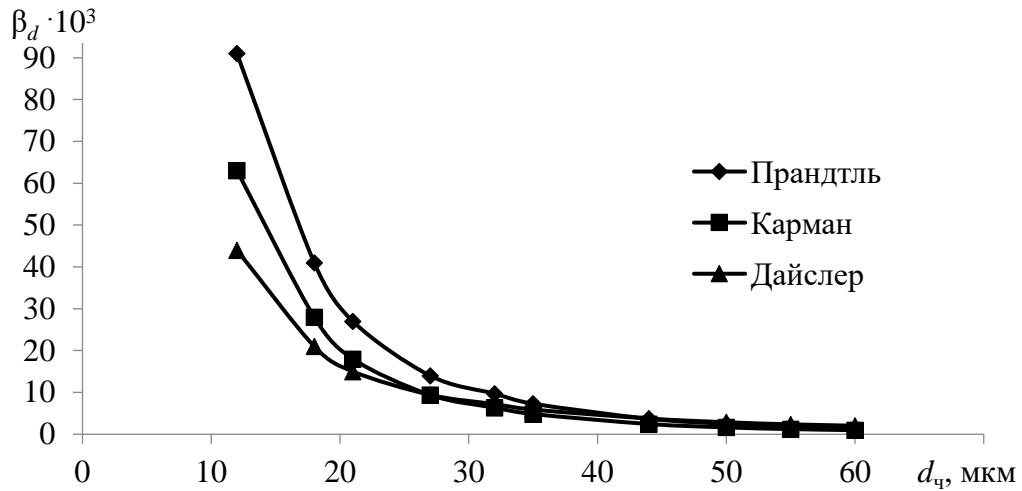


Рисунок 4.10 - Изменения значений коэффициента массотдачи  $\beta_d$  при средней скорости потока  $u = 10$  м/с

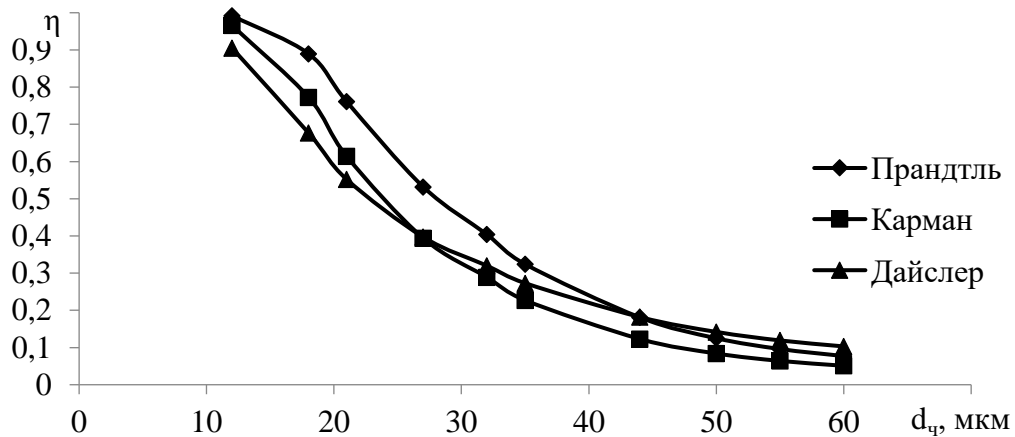


Рисунок 4.11 - Изменения значений интенсивности осаждения частиц  $\eta$  при средней скорости потока  $u = 10$  м/с

Из полученных результатов следует, что наибольшее значение коэффициента переноса  $\beta_d$  и интенсивности осаждения соответствует размерам частиц  $d_{ч}$  от 10 до 35 мкм.

Удовлетворительная сходимость результатов расчета  $\beta_d$  около  $\pm 10\%$  по (2.144) и (2.152) и интенсивности осаждения частиц  $\eta$  по (2.164) при скоростях

потока в трубке 5 и 10 м/с, позволяет рекомендовать данный метод к практическому применению.

Перед ультрафильтрацией отработанных масел они подвергались предварительной очистке на центробежном сепараторе модели СОГ-913. Фактор разделения сепаратора при максимальных оборотах составлял 10000. На рисунке 4.12 показан фрагмент количественного анализа частиц загрязнений моторного масла размерами от 5 до 100 мкм после сепарации.

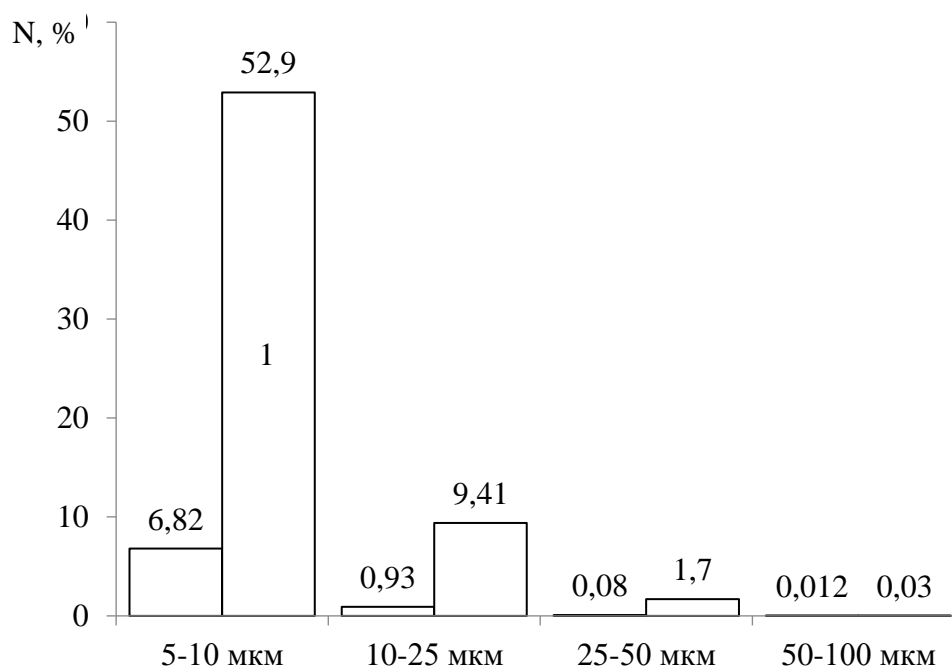


Рисунок 4.12 - Доля частиц загрязнений в зависимости от их размера:  
1 – до сепарации; 2 - после сепарации

Как видно из рисунка 4.12 доля размеров частиц, удовлетворяющих предложенной математической модели, составляет до центробежной сепарации 50-60%, после сепарации 6-8%. Большая доля частиц после предварительной обработки (80-90%) имеют размер от 1 до 3 мкм. Данные частицы не будут оказывать существенного влияния на образования осадка, т.к. они полностью следуют турбулентными пульсациями среды.

Таким образом, для уменьшения образования осадка на поверхности мембранных элементов при разделении отработанных масел желательно проводить предочистку с помощью центробежной сепарации.

#### 4.4 Выводы по главе 4

1. Потери давления, рассчитанные по выражению (2.70), показали расхождение с экспериментальными данными в пределах 5-10%, что говорит об адекватности разработанной модели и возможности использования ее в инженерных расчетах при проектировании аппаратов по разделению ультрафильтрацией водомасляных систем.

2. Предложенная математическая модель процесса ультрафильтрации, учитывающая физическую кинетику в пограничном слое, позволяет адекватно оценивать зависимость толщины диффузионного слоя в выходном сечении канала от времени, изменение толщины осадка вдоль канала при различном времени наблюдения, зависимость толщины диффузионного слоя на выходном сечении канала от начальной скорости коллоидной смеси.

3. Полученные теоретические модели позволяют выбрать такие значения параметров процесса ультрафильтрации коллоидных смесей, чтобы получить оптимальные результаты при заданных ограничениях.

4. В результате проведенного исследования была проведена адаптация теории турбулентной диффузии частиц из ядра потока в пограничный слой и доказано ее влияние на образование осадка на поверхности разделения ультрафильтрационной мембраны.

5. На основе теории турбулентной миграции частиц из ядра потока к стенкам решена задача по определению коэффициентов массоотдачи и интенсивности осаждения частиц из турбулентного жидкого дисперсного потока отработанных масел в трубчатом канале при значениях параметра скорости потока  $u = 1 - 10$  м/с и числе Рейнольдса  $Re = 520 - 5500$ .

6. Задачи по определению коэффициента массоотдачи и интенсивности осаждения частиц хорошо согласуются с теоретическими выкладками Прандтля, Кармана и Дайслера.

7. Расчеты по выражениям (2.120), (2.144), (2.152), (2.164) показали, что наибольшая интенсивность осаждения приходится на частицы размером от 10 до 35 мкм и во многом зависит от числа Шмидта броуновской диффузии ( $\eta = 0,99 - 0,55$  для  $Sc_{Br} = 5 - 50$ ).

8. Практическая значимость полученных моделей заключается в определении компонентов, способных образовывать отложения на мембране и способа вывода их из раствора без проведения трудоемких экспериментов.

## Глава 5. Разработка инженерной методики расчёта технологических процессов разделения отработанных водомасляных систем

### 5.1 Описание технологического процесса и аппаратуры для разделения отработанных водомасляных систем

Гетерогенные водомасляные системы являются рабочей средой для многих процессов в химической, нефтехимической, пищевой, строительной и других отраслях промышленности. Технические циклы, связанные с производством, обработкой, использованием и восстановлением разнородных сред, как правило, включают в себя многофазовые процессы разделения. Разделение многокомпонентного нефилтруемого раствора, к которым относятся отработанные моторные масла, на составляющие - важная техническая задача. Поставленная задача направлена на решение вопросов ресурсосбережения и экологической безопасности при регенерации отработанного моторного и трансмиссионного масел (ОМ).

ОМ относятся к III классу опасных веществ, которые приводят к нарушению экосистемы.

С другой стороны, в ОМ содержится до 90 % базовой масляной основы, которую можно вернуть в производственный цикл путем переработки и восстановлением физико-химических и эксплуатационных свойств.

Различают большое разнообразие способов очистки отработанных масел, основанных на физических, химических, физико-химических и комбинированных процессах [2, 3, 6, 15, 19, 247].

Анализ научной литературы показал, что наиболее эффективными для реализации поставленной цели являются комбинированные многофазовые процессы, основанные на физико-химических методах [2, 3, 6, 15, 19, 247], а также пиролизные и вакуум-ректификационные аппараты [2, 248].

Пиролизные и вакуум-ректификационные аппараты позволяют разделять отработанные масла на фракции в соответствии с их температурой кипения и

получать нефтепродукты высокого качества. Однако, для нагрева исходного сырья используется горение газа, что так или иначе приводит к загрязнению атмосферы углекислым газом. Кроме этого, такие аппараты требуют организации специальных производственных площадок с высокими потолочными перекрытиями, оборудованные подъемно-транспортными устройствами для замены реторт. Для обслуживания пиролизных установок требуется 2-3 человека рабочих.

В последнее время возрастает интерес к нетрадиционным способам фильтрования. Так зарубежная промышленность значительно расширила производство фильтрующих материалов мембранного типа. Опыт таких фирм, как Millipore (США), Sartorius (ФРГ) показывает, что возможно промышленное применение мембранных фильтрующих материалов на основе нитрата и ацетата целлюлозы, фторопласта, полиамида, поливинилхлорида, тефлона и т. п. Большое количество работ, вышедших в последнее время, посвящено изучению ультра- и микрофильтрации отработанных масел с использованием как полимерных [258], так и керамических [259, 260] мембран.

В результате отработанное масло разделяется на два компонента пермеат (регенерированное моторное масло) и концентрат асфальто-смолистые примеси).

Среди полимерных мембран можно выделить ацетат целлюлозные и полисульфоновые, фторопластовые. Керамические мембраны применяются как одноканальные, так и 19-канальные.

В работе [261] отмечается, что полимерные мембраны химически нестабильны и максимальные условия, при которых они могут быть применены — это  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $\Delta P=1\text{ МПа}$ .

Исследователями [262] также была изучена диффузия асфальтенов через пористые мембраны и на основе полученных результатов предложена "динамическая" коллоидная модель структуры асфальтенов, в соответствии с которой данные структуры непрерывно меняются в зависимости от температуры, концентрации и содержания растворителя, в котором они диспергированы.



Теоретическое исследование и предварительные эксперименты показали, что применение ультрафильтрации без предварительной обработки исходного раствора вызывает ряд осложнений, связанных с быстрым падением производительности в следствие засорения пор и высоких затрат на обслуживание мембранных модулей.

Для повышения эффективности мембранного разделения отработанных водомасляных эмульсий и отработанных масел с помощью комбинированного многофазового процесса, состоящего из коагуляции, центробежной сепарации и ультрафильтрации. Первые две стадии можно считать подготовительными этапами к тонкой фильтрации.

Коагуляция относится к физико-химическим способам очистки жидкостей [2, 3, 6]. В результате химической реакции взаимодействия реагента с диспергирующими присадками, последние нейтрализуются и продукты старения масел объединяются в крупные конгломераты. Крупные частицы легко очищаются центробежной сепарацией и образуют неплотные, легко разрушаемые потоком разделяемого раствора отложения на мембране.

Центробежная сепарация относится традиционным и наиболее распространенным физическим методам регенерации отработанных масел, при которых, не затрагивая химической основы очищаемых масел, удаляют лишь механические примеси, т.е. пыль, песок, частицы металла, вода, смолистые, асфальтообразные, коксообразные и углистые вещества, а также топливо [2, 3, 6].

Под влиянием центробежных сил наиболее тяжелые загрязняющие примеси оттесняются к стенкам сосуда, образуя кольцевой слой отложений; следующий слой состоит из выделяющейся воды, а третий кольцевой слой, расположенный у оси вращения, представляет собой очищенное масло.

Глубина очистки масла сепаратором при данной скорости вращения определяется главным образом разностью плотностей масла и примесей, а также степенью дисперсности последних. В зависимости от характера

загрязнений очистку масла в сепараторах можно проводить способом осветления или способом сепарации.

Моторное масло, как правило, очищают способом осветления; загрязненное механическими примесями, с незначительным количеством влаги (0,1-0,3%) - путем осветления, а при сильном увлажнении - сепарацией.

Принципиальная схема технологического процесса очистки отработанных масел показана на рисунке 5.1.

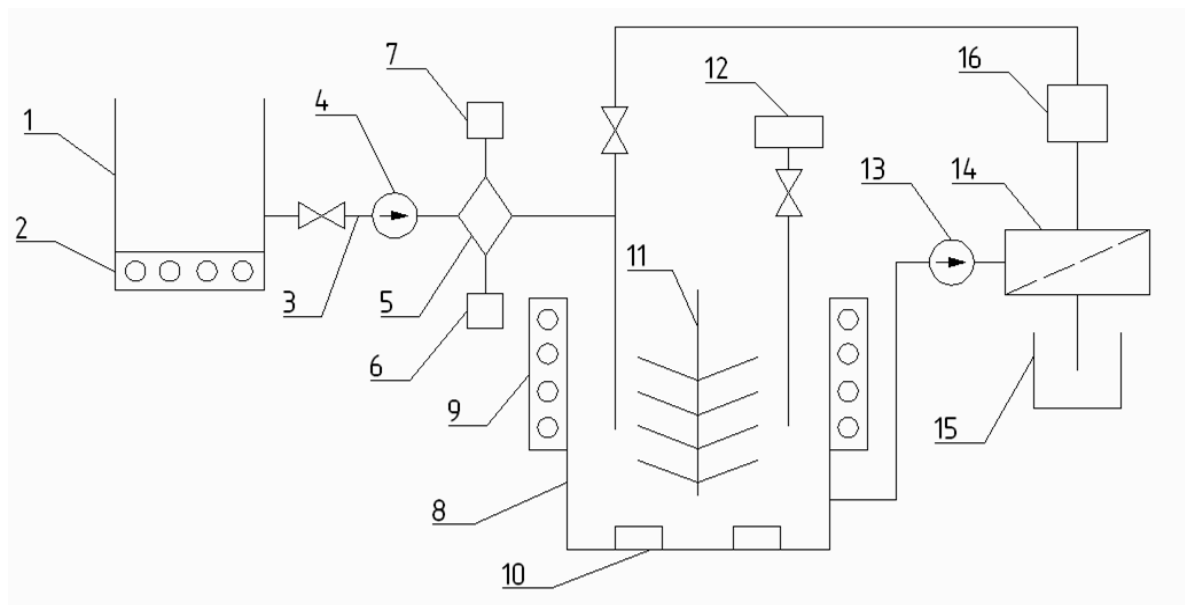


Рисунок 5.1-Предлагаемая схема технологии рекуперации отработанного моторного масла: 1 - резервуар отработанного масла; 2 - нагревательный элемент; 3 - трубная система с запорным вентилем; 4 - насос; 5 - центробежный сепаратор; 6 - водосборник; 7 - сборник примесей; 8 - промежуточный резервуар; 9 - нагревательный элемент; 10 - магнитная пробка; 11- лопастной шейкер; 12 - дозатор с коагулянтном; 13 - шестеренчатый насос; 14-дополнительный фильтрующий модуль; 15 - резервуар для пермеата; 16 – резервуар для ретанта (фильтрата).

Отработанное масло попадает в резервуар 1, где нагревательный элемент 2 поддерживает температуру в пределах 358 - 373 К. Насос 4 по трубопроводу 3 перекачивает масло в центробежный сепаратор 5 для удаления воды и механических примесей. За счет вращения конической пластины барабана возникающая центробежная сила отделяет воду в коллекторе 6, и взвешенные частицы попадают в коллектор для примесей 7.

Предварительно очищенное масло самотеком поступает в промежуточный резервуар 8, где оно смешивается с частицами. Количество коагулянта (например, мочевины) из дозатора 12 энергично перемешивается путем вращения лопасти мешалки 11. Скорость вращения механической мешалки составляет от 30 до 300 мин<sup>-1</sup>. Это позволяет механическим частицам срастаться под действием коагулянта с образованием жидкой смеси.

Температуру заданного режима образующейся жидкой смеси поддерживает нагревательный элемент 9, соединенный с резервуаром 8. В зависимости от режима перемешивания и времени затвердевания насос 13 перекачивает эту смесь в модуль ультрафильтрации 14. Смесь поступает в пористую мембранную трубку 20 под избыточным давлением 0,3-0,5 МПа. Движущей силой процесса разделения является перепад давления смеси и атмосферное давление в корпусе 17. Выполняется процесс ультрафильтрации для разделения смеси на пермеат, который поступает в коллектор 15 через трубу 22 в трубу 23 коллектора 16.

Предлагаемая опытная установка не включает сложную механическую систему, повышающую надежность, и предварительная обработка перед мембранным модулем, улучшающая качество пермеата.

Система трубопроводов, запорный клапан и электромагнитный клапан 19 позволяют непрерывно заполнять резервуар исходным отработанным моторным маслом.

При разработке данной технологии учитывались технико-технические характеристики трубчатых керамических мембранных элементов, выпускаемых ООО «Керамикфильтр» г. Москва.

## 5.2 Методика расчета ультрафильтрационного аппарата для разделения водомасляных систем

### 5.2.1 Выбор мембран

Первоначально выбор мембран производится по классической методике, учитывающий селективность в процессе ультрафильтрации водных растворов глобулярных высокомолекулярных соединений (рис.3.2) [66].

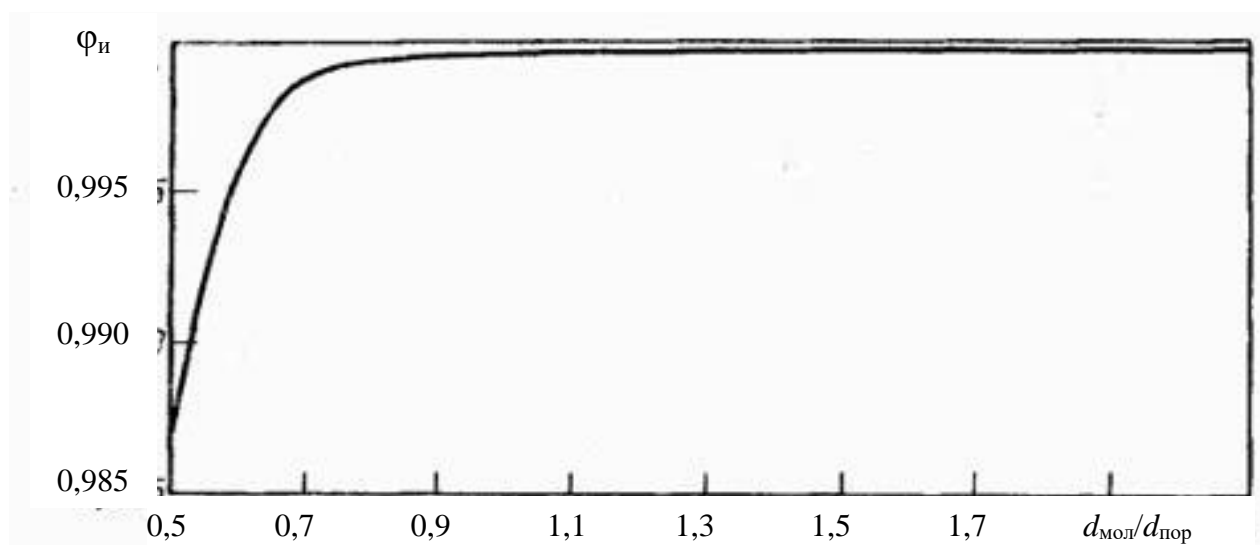


Рисунок 5.2 - Зависимость истинной селективности  $\phi_{\text{и}}$  от соотношения диаметров молекул ВМС  $d_{\text{мол}}$  и пор  $d_{\text{пор}}$  в мембранах [66]

График построен для интервала селективностей, которые обычно удовлетворяют предъявленным требованиям к качеству разделения, что соответствует отношению

$$\frac{d_{\text{мол}}}{d_{\text{пор}}} \geq 0,5. \quad (5.1)$$

Из предварительно отобранных мембран по соотношению (5.1) и с помощью графика на рисунке 5.3 выбирают наиболее селективные и производительные.

Однако необходимо заметить, что график (рис. 5.2) построен для водных растворов [66]. Поэтому для более точного выбора мембран необходимо учесть

специфику процесса ультрафильтрации отработанных масел и провести ряд экспериментов, учитывающих механизм загрязнения пор (глава 6, раздел 6.4). Предпочтение следует отдавать мембранам, у которых механизм загрязнения происходит за счет образования осадка [244].

Окончательно пригодность мембраны определяют при выполнении условия по допустимой концентрации примесей в пермеате

$$\bar{C}_2 \leq [C_p], \quad (5.2)$$

где  $\bar{C}_2$  - расчетная средняя концентрация примесей в пермеате при условии равенства истинной и наблюдаемой селективности [66];

$[C_p]$  - допустимая концентрация примесей по требованиям потребителя.

$$C_2 = C_{1H} \frac{1 - \left( \frac{C_{1K}}{C_{1H}} \right)^{\frac{1-\varphi}{\varphi}}}{1 - \left( \frac{C_{1K}}{C_{1H}} \right)^{\frac{1}{\varphi}}}, \quad (5.3)$$

где  $C_{1H}$  и  $C_{1K}$  – начальная и конечная концентрация примесей в разделяемом растворе.

### 5.2.2 Определение проницаемости мембраны

Рабочая поверхность разделения зависит от расхода фильтрата и проницаемости мембраны.

Для процессов разделения сточных вод, содержащих водомасляные эмульсии сначала определяется проницаемость по чистой воде, зная паспортную константу проницаемости  $K_f$ , из выражения [66]

$$V_2 = K_f \cdot \Delta P. \quad (5.4)$$

Для процессов разделения отработанных масел паспортных данных по константе проницаемости по чистому маслу нет. В соответствии с разработанной математической моделью в разделе 2.3 определить проницаемость  $V_2$  можно путем проведения полного факторного эксперимента [131, 245, 246].

Ценность такого метода заключается в том, что оно:

- дает информацию о влиянии факторов;
- позволяет количественно определять значения функций отклика при заданном режиме ведения процесса;
- может служить основой для оптимизации.

Если обозначить перепад давления  $\Delta P$ , скорость потока раствора над мембраной  $u$  и температуру разделяемого раствора  $\tau$  кодированными переменными, соответственно  $X_1, X_2, X_3$ , то математическое описание искомой зависимости можно записать в виде уравнения [246]

$$y = b_0 + b_1 \cdot X_1 + b_2 X_2 + b_3 X_3, \quad (5.5)$$

где  $y$  – функция отклика;

$b_0, b_1, b_2, b_3$  – коэффициенты регрессии.

Значение кодированных переменным можно найти по формуле [246]

$$X_i = \frac{(x_i - x_{0i})}{\Delta x_i}, \quad (5.6)$$

где  $\Delta x_i$  – масштаб по оси  $X_i$ .

Значения  $x_{0i}$  и  $\Delta x_i$  можно вычислить по следующим формулам [246]:

$$x_{0i} = \frac{x_i^{\max} + x_i^{\min}}{2}; \quad (5.7)$$

$$\Delta x_i = \frac{x_i^{\max} - x_i^{\min}}{2}. \quad (5.8)$$

Для удобства вычислений коэффициентов регрессии все факторы в ходе полного факторного эксперимента варьируются в двух уровнях, соответствующих значениям кодированных переменных +1 и -1 и заносятся в таблицу 5.1.

Таблица 5.1 - Условия проведения экспериментов

Характеристика процесса	Давление $x_1$ , МПа	Скорость $x_2$ , м/с	Температура $x_3$ , К
Основной уровень, $x_{01}$	0,3	1,5	343
Интервал варьирования, $\Delta x_i$	0,1	0,5	283
Верхний уровень	0,4	2	353
Нижний уровень	0,2	1	333

Затем составляется матрица планирования со следующими свойствами кодированных переменных в интервале варьирования [246]:

$$\sum_{j=1}^N X_{ji} = 0; \quad (5.9)$$

$$\sum_{j=1}^N (X_{ji}^2) = N; \quad (5.10)$$

$$\sum_{j=1}^N (X_{ji} \cdot X_{jm}) = 0, l \neq m. \quad (5.11)$$

где  $N$  – число опытов полного факторного эксперимента для 3 факторов,

$$N = 8;$$

$j$  – номер опыта;

$i, l, m$  – номера факторов.

Матрица планирования и результаты полного факторного эксперимента, и расчетные данные для проверки значимости коэффициентов представлены в таблице 5.2.

Таблица 5.2 - Матрица планирования и результаты экспериментов

Номер опыта	Факторы						Функция отклика		Оценка дисперсии для каждой серии параллельных опытов
							Результаты измерений двух параллельных опытов	Среднее арифметическое значение	
							$y_1$	$y_2$	$\bar{y}_j$
$X_1$	$X_2$	$X_3$	$\Delta P, \text{ МПа}$	$u, \text{ м/с}$	$t, \text{ }^\circ\text{C}$	$G_0 \cdot 10^4 \text{ м}^3 / (\text{м}^2 \cdot \text{ч})$		$10^{-8}$	

По результатам полного факторного эксперимента вычисляют коэффициенты регрессии, пользуясь следующими формулами [246]:

$$b_0 = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N (y_j); \quad (5.12)$$

$$b_i = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N (X_{ji} \cdot y_j). \quad (5.13)$$

Полученных коэффициентов регрессии проходят проверку на значимость по критерию Стьюдента [246] и проверку уравнения в кодированных переменных на адекватность по критерию Фишера [246].

Для получения линейной модели в поименованных величинах необходимо преобразовать модель к виду [246]

$$V_2 = a_0 + a_1 \cdot \Delta P + a_2 \cdot u + a_3 \cdot \tau, \quad (5.14)$$

где  $a_i$  - коэффициенты регрессии преобразованной модели [246].

$$a_0 = b_0 - \sum_{i=1}^M \frac{b_i \cdot x_{0i}}{\Delta x_i}, \quad (5.15)$$

$$a_i = \frac{b_i}{\Delta x_i}. \quad (5.16)$$



### 5.2.3 Приближенный расчет площади поверхности разделения

Приближенный расчет площади разделения производится по формуле [66], делая допущение о том, что наблюдаемая селективность равна истинной

$$F = \frac{L_{\phi}}{V_2}, \quad (5.17)$$

где  $L_{\phi}$  – расход фильтрата, м<sup>3</sup>/с.

Расход фильтрата определяется по выражению [66]

$$L_{\phi} = L_n \cdot (1 - K^{-1/\varphi}), \quad (5.18)$$

где  $L_n$  – начальный расход раствора, м<sup>3</sup>/с;

$K$  – степень концентрирования, отношение конечной концентрации примесей к начальному значению,  $K = C_K / C_H$ .

Расход концентрата равен [66]

$$L_k = L_n - L_{\phi}. \quad (5.19)$$

### 5.2.4 Конструирование ультрафильтрационного аппарата

Наиболее перспективными из современных трубчатых мембранных аппаратов, являются конструкции модулей, состоящие из  $n_{tr}$  единиц трубчатых элементов, работающих параллельно. Подобная конструкция обеспечивает высокую производительность при относительно небольших габаритных размерах.

Как отмечалось в главе 1, трубчатые мембранные аппараты отличаются простой изготовления, удобством монтажа, возможностью замены мембран. Трубчатые мембранные элементы, на основе которых изготавливаются этот тип установок, как отечественного, так и импортного производства, представлены в широком ассортименте.

По конструктивным признакам различают два основных типа. К первому типу относятся трубчатые мембранные модули с разборным корпусом и

возможностью замены отдельных мембранных элементов. Ко второму типу неразборные мембранные модули, которые подлежат замене целиком узлом.

На рисунке 5.3 представлен трубчатый мембранный аппарат разборного типа.

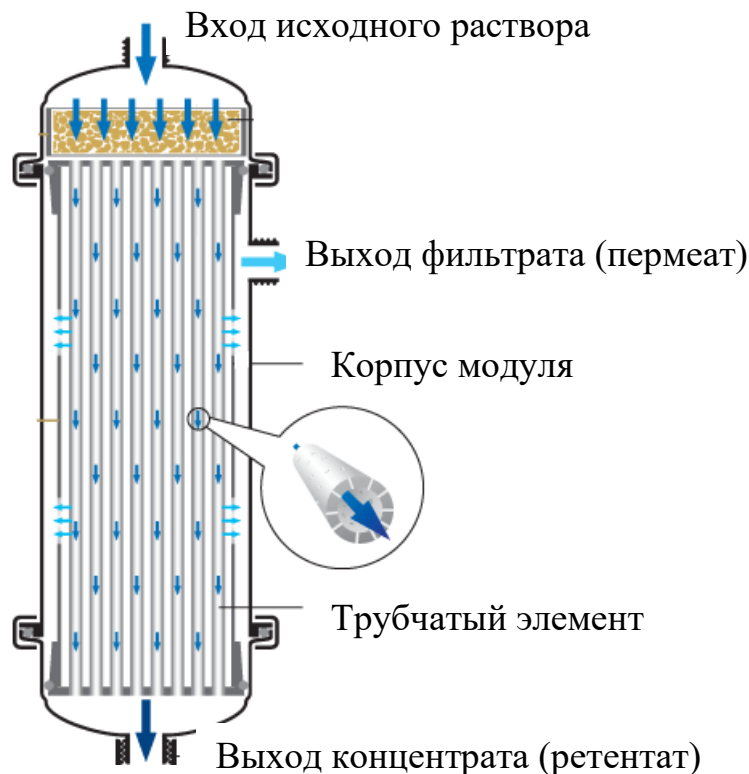


Рисунок 5.3 – Трубчатый мембранный модуль

Трубчатые мембранные модули позволяют очищать водные стоки, содержащие водомасляные эмульсии, вязкие жидкости, имеющие достаточно высокую молекулярную массу и высокую концентрацию загрязнений, т.к. диффузионный слой, лимитирующий проницаемость, можно контролировать высокими гидродинамическими режимами потока. При этом процесс осуществляется по принципу сита, т.е. через поры мембраны проникает растворитель с меньшим размером молекул.

Герметизация трубчатых элементов осуществляется с помощью уплотнительных колец круглого сечения, расположенных в выточках торцевой решетки мембранного модуля.

Рабочая длина модуля определяется длиной трубчатого элемента между крайними уплотнительными кольцами и составляет  $l_m = 0,79$  м.

Остальные параметры мембранного модуля, приведенные в таблице 5.3.

Таблица 5.3 – Постоянные и переменные параметры трубчатого мембранного модуля

Название параметров	Значения параметров
Внутренний диаметр трубчатого элемента $d_{tr}$ , м	0,006
Площадь разделения одного трубчатого элемента $S$ , м <sup>2</sup>	0,015
Площадь поперечного сечения одного мембранного трубчатого элемента $S_{tr} \cdot 10^5$ , м <sup>2</sup>	2,8
Число параллельным трубчатых элементов в модуле, ед.	10-120
Число модулей в корпусе аппарата	2-20

Число трубчатых элементов и модулей будет зависеть от требуемой производительности установки. Однако необходимо учитывать, что чем больше количество трубчатых элементов, тем больше масса модуля и тем сложнее и дороже его монтаж, демонтаж и эксплуатационное обслуживание. Большое количество модулей может привести к падению скорости потока в последних секциях аппарата, что ускоряет поляризационные процессы на поверхности и ведет к падению проницаемости.

Поэтому появляется необходимость в секционировании таких аппаратов, т.е. в определении количества секций в каждой из которых разделяемый раствор подается одновременно (параллельно) во все трубчатые элементы.

При секционировании принимаем допущение о равенстве средних расходов разделяемого раствора в каждом аппарате в каждой секции и постоянство снижения расхода  $q$  по длине аппарата [66]

$$\bar{L}_j = \frac{L_{Hj} + L_{Kj}}{2 \cdot n_j} = const; \quad (5.20)$$

$$q = \frac{L_{Hj}}{L_{Kj}} = const, \quad (5.21)$$

где  $L_{Hj}, L_{Kj}$  – начальный и конечный расход разделяемого раствора в  $j$  – секции;

$n_j$  – число параллельных трубчатых элементов в  $j$  – секции.

Расход раствора на выходе из секции можно представить как разность между расходом на входе в секцию и расходом фильтрата в секции при допущении того, что расход фильтрата  $L_{\phi m}$  в каждом модуле постоянен и равен значению расхода при средней проницаемости

$$L_{Kj} = L_{Hj} - L_{\phi m} \cdot n_j. \quad (5.22)$$

Подставляя в выражение (5.22) значение  $L_{Kj}$  из формулы (5.21) и решая преобразованное уравнение относительно числа трубчатых элементов  $n_j$  получим

$$n_j = \frac{L_{Hj} \cdot \left(1 - \frac{1}{q}\right)}{L_{\phi m}}. \quad (5.23)$$

Выражение (5.23) определяет количество мембранных элементов в каждой секции, отвечающее принятому значению  $q$ .

Начальный расход в каждой секции, равен конечному расходу в предыдущей (рис. 5.4) в случае последовательного соединения секций

$$L_{Hj} = L_{K-j}. \quad (5.24)$$

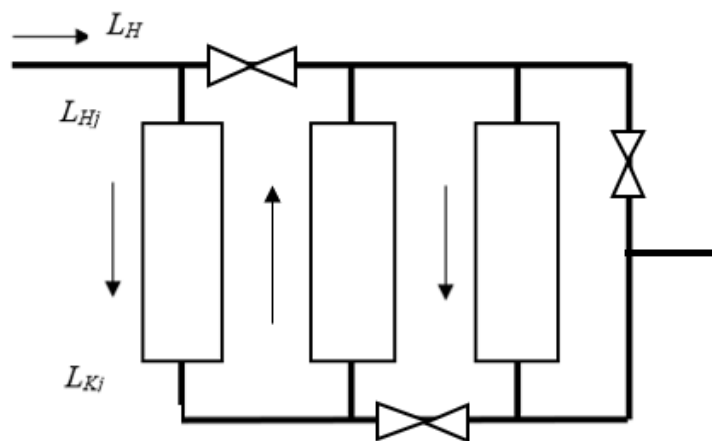


Рисунок 5.4 – Принципиальная схема секционирования аппарата

Отсюда с учетом (3.21) и зная начальный расход разделяемого расхода  $L_H$  получим

$$L_{Hj} = \frac{L_{Hj-1}}{q} = \frac{L_H}{q^{(j-1)}}. \quad (5.25)$$

Преобразуем соотношение (5.23) с учетом (5.25)

$$n_j = \frac{L_H \cdot (1 - \frac{1}{q})}{q^{j-1} \cdot L_{\phi m}}. \quad (5.26)$$

Тогда для первой секции

$$n_1 = \frac{L_H \cdot (1 - \frac{1}{q})}{L_{\phi m}}. \quad (5.27)$$

Сравнивая (5.26) и (5.27) выражение (5.23) можно записать в виде

$$n_j = \frac{n_1}{q^{j-1}}. \quad (5.28)$$

Выражение (4.20) с учетом (5.22) – (5.27) запишется в виде

$$\bar{L}_j = \frac{L_{Hj} (1 + \frac{1}{q})}{2 \cdot (n_j + 1)} = \frac{L_{Kj} (1 + q)}{2 \cdot (n_j + 1)}, \quad (5.29)$$

где  $(n_j + 1)$  – число элементов в  $j$  – секции, по которым проходит разделяемый раствор.

Из уравнения (5.29) средний расход в первой  $\bar{L}_1$  и последней  $\bar{L}_m$  секциях запишется в виде:

$$\bar{L}_1 = \frac{L_{H1} (1 + \frac{1}{q})}{2 \cdot (n_1 + 1)}; \quad (5.30)$$

$$\bar{L}_m = \frac{L_{Hm} (1 + \frac{1}{q})}{q^{m-1} 2 \cdot (n_m + 1)}. \quad (5.31)$$

Отношение средних расходов в первой и последней секции определится

$$\frac{\bar{L}_1}{\bar{L}_m} = \frac{n_1 - q^{m-1}}{n_1 + 1}. \quad (5.32)$$

Анализ уравнения (5.32) показывает, что с увеличением  $q$  отношение расходов и число секций сначала резко снижаются, а затем на кривых  $\frac{\bar{L}_1}{\bar{L}_m} = f(q)$  и  $m = f(q)$  наблюдается перегиб, и снижение становится более плавным (рис. 5.5).

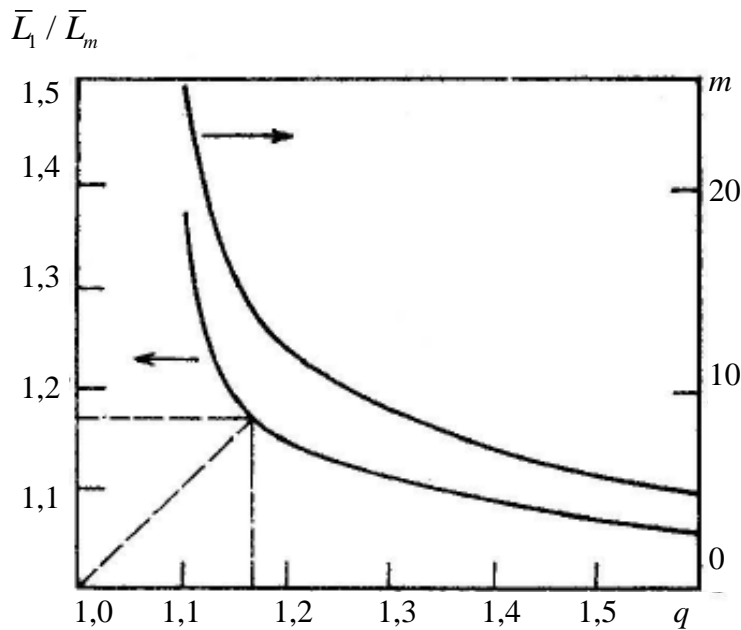


Рисунок 5.5 – Зависимость отношения средних расходов и числа секций от показателя  $q$

В области перегиба находится оптимальное значение показателя  $q$ , при котором уменьшение расхода по длине каждой секции равно среднему расходу от первой до последней секции.

Приведенные соотношения используются в главе 7 при секционировании аппаратов по ультрафильтрационной очистке отработанных моторных масел для ООО «Ультрапор».

### 5.2.5 Расчет наблюдаемой селективности

Наблюдаемая селективность рассчитывается по формуле [66]

$$\lg \frac{1-\varphi}{\varphi} = \frac{V_0}{2,3\beta} + \lg \frac{1-\varphi_{II}}{\varphi_{II}}, \quad (5.33)$$

где  $V_0$  – поперечная составляющая скорости течения потока к мембране, вызванная отбором пермеата, которая определяется в соответствии с теоретическими выкладками, изложенными в разделе 2.3 по выражению (2.96);

$\beta$  – коэффициент массотдачи растворенного вещества между ядром потока и пограничным слоем.

Коэффициент массотдачи  $\beta$  определяется из критерия Шервуда  $Sh$ , который характеризует подобие процессов массообмена вблизи границы раздела фаз и показывает соотношение между потоком вещества, переносимым совместно за счет конвекции и диффузии в ядре потока и молекулярной диффузии в пограничном слое.

Расчеты проводятся для двух сечений: на входе исходного раствора в аппарат первой секции и на выходе концентрата из последней секции.

Сечение на входе в первую секцию. Скорость течения определится

$$u_1 = \frac{L_H}{S_{tr} \cdot n_1}. \quad (5.34)$$

Критерий Рейнольдса

$$Re = \frac{u_1 \cdot d_{tr}}{\nu_1}. \quad (5.35)$$

Для второго сечения на выходе из последней секции скорость течения определится

$$u_m = \frac{L_K}{S_{tr} \cdot n_m}. \quad (5.36)$$

В случае если режим течения в мембранных элементах ламинарный, то коэффициент массотдачи рассчитывается по методике, изложенной в литературе [66]

$$\beta_l = \frac{Sh \cdot D}{d_{tr}}. \quad (5.37)$$

Критерий Шервуда определяется из выражения [70]

$$Sh = 1,62 \left( \frac{Re \cdot Sc \cdot d_{tr}}{l_{tr}} \right)^{0,33}. \quad (5.38)$$

Критерий Шмидта определяется из выражения [70]

$$Sc = \frac{\nu}{D}. \quad (5.39)$$

В случае турбулентного режима течения разделяемого раствора к конвективно-диффузионному массопереносу вблизи поверхности мембраны добавляется турбулентный конвективно-диффузионный перенос. В разделе 2.4 изложено теоретическое исследование по определению коэффициента массотдачи  $\beta_d$ , учитывающий перенос массы в турбулентном потоке за счет турбулентной диффузии. Поэтому в формулу (5.33) для расчета наблюдаемой селективности необходимо подставлять обобщенный коэффициент массотдачи

$$\frac{1}{\beta_{об}} = \frac{1}{\beta_l} + \frac{1}{\beta_d}, \quad (5.40)$$

или

$$\beta_{об} = \frac{\beta_l \cdot \beta_d}{\beta_l + \beta_d}. \quad (5.41)$$

Критерий Шервуда для определения коэффициента массотдачи  $\beta_l$  в выражении (5.37), учитывающее массообменные процессы в диффузионном слое при турбулентном режиме течения можно найти по уравнению [70]

$$Sh = 0,04 \cdot Re^{0,75} \cdot Sc^{0,33}. \quad (5.42)$$

Для расчета  $\beta_d$  наиболее подходит выражение (2.154) выведенное на основании модели Л.Д. Ландау и В.Г. Левича в разделе 2.4 диссертации, учитывающее затухание турбулентных пульсаций в диффузионном слое



$$\beta_d = \frac{u^*}{(1 + \omega_E \tau_p) Sc_{bp}^{2/3} [5,39 + 2,5 \ln(R_\delta)]}.$$

Динамическая скорость  $u^*$  находится в зависимости от среднего касательного напряжения на стенке  $\tau_{cm}$  [150, 156, 157, 160, 164]

$$u^* = \sqrt{\frac{\tau_{cm}}{\rho}}. \quad (5.43)$$

В случае цилиндрического сечения мембранного элемента динамическую скорость можно найти из уравнения баланса сил

$$\Delta P \cdot S_{tr} = \tau_{cm} \cdot S_\vartheta. \quad (5.44)$$

Если перепад давления записать в форме представления Дарси-Вейсбаха

$$\Delta P = \lambda_{fm} \cdot \frac{l_{tr}}{d_{tr}} \cdot \frac{u^2}{2} \cdot \rho, \quad (5.45)$$

площадь поперечного сечения трубчатого мембранного канала  $S_{tr}$

$$S_{tr} = \frac{\pi \cdot d_{tr}^2}{4}, \quad (5.46)$$

а площадь поверхности мембраны  $S_\vartheta$

$$S_\vartheta = \pi \cdot d_{tr} \cdot l_{tr}, \quad (5.47)$$

тогда динамическая скорость после преобразования (5.43) с учетом выражений (5.44) – (5.47) определится

$$u^* = \sqrt{\frac{\lambda_{fm} \cdot \frac{l_{tr}}{d_{tr}} \cdot \frac{u^2}{2} \cdot \rho \cdot \frac{\pi \cdot d_{tr}^2}{4}}{\rho \cdot \pi \cdot d_{tr} \cdot l_{tr}}}, \quad (5.48)$$

или

$$u^* = u \sqrt{\frac{\lambda_{fm}}{8}}. \quad (5.49)$$

Коэффициент гидравлического сопротивления  $\lambda_{fm}$  вычисляется по известным выражениям для турбулентного режима течения жидкости [158, 159] с учетом шероховатости поверхности.

Затем по формуле (5.33) определяются значения наблюдаемой селективности в начале и конце аппарата. При правильном выборе конструкции

аппарата найденные значения селективностей должны различаться незначительно (0,5 - 1%).

В дальнейших расчетах используется среднеарифметическое значение наблюдаемой селективности

$$\varphi = \frac{\varphi_H + \varphi_K}{2}. \quad (5.50)$$

Проверка пригодности выбранных мембран производится по выражению (5.3), используя среднеарифметическое значение наблюдаемой селективности (5.50). Концентрация примесей в фильтрате  $C_2$  должна быть меньше допустимой по требованию к качеству очищенного продукта, указанному в техническом задании.

#### 5.2.6 Уточненный расчет поверхности разделения

Целью уточненного расчета является определение площади разделения с принятым значением наблюдаемой селективностью (5.50). Для этого сначала рассчитывается расход фильтрата  $L_{\phi}$  по формуле (5.18) и площадь разделения по (5.17).

Разница между приближенным и уточненным значениями площадей разделения не должна превышать 10%. Если расхождение составляет более 10%, то необходимо заново проводить секционирование аппарата и расчет наблюдаемой селективности.

#### 5.2.7 Расчет гидравлического сопротивления

Гидравлическое сопротивление необходимо знать для определения абсолютного давления в ультрафильтрационных аппаратах с целью проведения их механических расчетов и выбора питающего насоса.

Развиваемое насосом давление  $P_H$  затрачивается на создание перепада рабочего давления через мембрану  $\Delta P$ , преодоление гидравлического

сопротивления разделяемому потоку в трубчатых мембранных элементах  $\Delta P_a$  и потоку фильтрата в дренажных каналах керамической подложки  $\Delta P_d$ , а также компенсацию потерь на трение и местные сопротивления в присоединительных трубопроводах, арматуре  $\Delta P_{trub}$ , и подъему раствора на геометрическую разницу высот установки аппарата и насоса  $\Delta P_h$  [66]

$$P_H = \Delta P + \Delta P_a + \Delta P_d + \Delta P_{trub} + \Delta P_h. \quad (5.51)$$

Расчет потерь напора в трубчатых мембранных элементах с учетом отсоса части расхода исходного раствора через поры мембраны  $\Delta P_a$  производится в результате решения системы уравнений (2.70) и (2.71), полученной в разделе 2.2 диссертации:

$$\left\{ \begin{array}{l} p(s) = p_0 - \frac{(p_0 - A_0)}{\sqrt{A_p}} \cdot [1 - ch(\sqrt{A_p} \cdot s)] + J_p(0) \cdot \sqrt{A_p} \cdot s \cdot sh(\sqrt{A_p} \cdot s) \\ J_p(s) = \frac{p_0 - A_0}{\sqrt{A_p}} \cdot sh(\sqrt{A_p} \cdot s) + J_p(0) \cdot ch(\sqrt{A_p} \cdot s) \end{array} \right.$$

Площадь разделения  $s$  разбивается на равные микроэлементы. Расчет  $\Delta P$  производится путем итераций, при котором выходные параметры  $p_0$  и  $J_p(0)$  микроэлемента становятся входными параметрами следующего микроэлемента. На рисунке 5.6 представлены блок схема расчета давления на выходе из мембранного модуля.

Гидравлическое сопротивление жидкости в трубчатом мембранном канале можно определить по выражению Дарси-Вейсбаха (5.45).

Для ламинарного режима течения при расчете коэффициента трения  $\lambda_{fm}$  можно не учитывать шероховатость поверхности, тогда его значение определится по выражению [66]

$$\lambda_{fm} = \frac{64}{Re}. \quad (5.52)$$

При турбулентном режиме течения  $\lambda_{fm}$  зависит от большого числа факторов и может рассчитываться по уравнению Коулбрука [158, 159], которое учитывает шероховатость трубы.

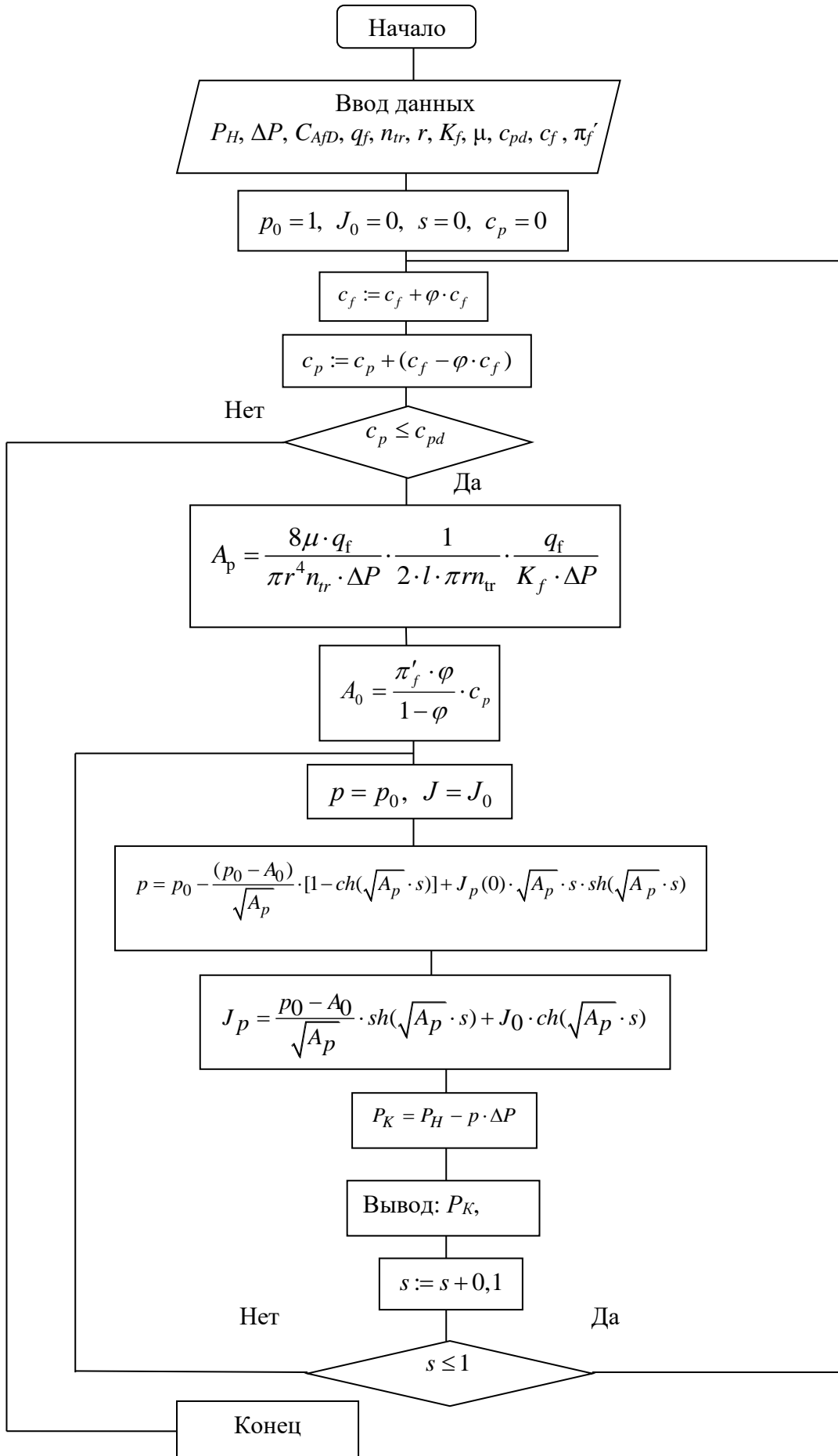


Рисунок 5.6 – Блок схема алгоритма расчета выходного давления

Однако, решение данного уравнение в явном виде затруднительно, поэтому для инженерных расчетов можно воспользоваться упрощенными полуэмпирическими формулами. Для трубы со средней шероховатостью, к которой относится трубчатый мембранный элемент с неравномерным слоем осадка, можно воспользоваться производной экспериментальных испытаний Аутори [158, 159]

$$\lambda_{fm} = 0,07 \cdot \text{Re}^{-0,13} \cdot d_{tr}^{-0,14} . \quad (5.53)$$

Современные трубчатые мембранные элементы состоят из тонкой ультрафильтрационной пленки, расположенной на дренажной подложке. Подложка является макропористым несущим кордом, увеличивающий механическую прочность мембраны.

Для полимерных мембран подложку получают из двухслойной полиэфирной ткани или плетеной мононити, пропитанных эпоксидной смолой или специальным многокомпонентным полимерным составом. Трубчатая подложка в этом случае имеет достаточно открытую структуру с порами более 0,1 мм и небольшую толщину 0,2 – 0,5 мм. Поэтому потери напора в таком дренажном канале будут незначительны и ими можно пренебречь [70, 84, 85].

В керамическом мембранном элементе в качестве подложки используется корунд, спекаемый при высоких температурах [249 - 251]. Исследование микроструктуры керамической подложки (рис.5.6) показало, что размер каркасообразующих частиц составляет от 100 до 250 мкм с размерами пор 10 – 40 мкм [252]. Толщина такой подложки составляет 2 - 5 мм. В этом случае потери напора в дренажном слое необходимо учитывать.

Как видно из рисунка 5.7 микроструктура керамической подложки представляют собой зернистую структуру. Поэтому для расчета  $\Delta P_d$  можно применить теорию расчета гидравлических сопротивлений в слое зернистого материала [253 - 255].

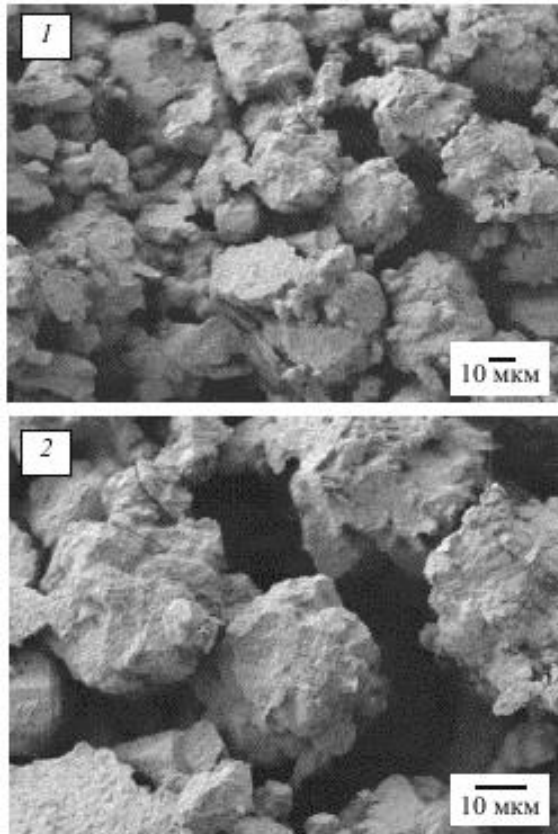


Рисунок 5.7 - Микроструктура проницаемой высокоглиноземной керамики, обожжённой при температуре 1350 °С при увеличении: 1 –  $\times 500$ ; 2 –  $\times 1000$  [252]

Характер движения потока в слое, частота сужений и расширений отдельных струй, а также их извилистость определяются размером и шероховатостью частиц слоя зернистого материала, их фракционным составом, формой и упорядоченностью укладки [253 - 255].

Важнейшей характеристикой зернистого слоя является порозность или доля свободного объема  $\varepsilon_d$  (отношение объема полостей к общему объему материала). Для большинства проницаемых керамических подложек  $\varepsilon_d = 0,4 - 0,6$  [249 - 252].

Падение напора определяется по формуле Дарси-Вейсбаха [253 - 255]

$$\Delta P = \lambda_d \cdot \frac{\delta_d}{d_k} \cdot \frac{\vartheta_k^2}{2} \cdot \rho, \quad (5.54)$$

где  $\delta_d$  – толщина подложки, м;

$\vartheta_k$  – скорость потока в сечениях поровых каналов подложки, м/с;

$d_k$  – эквивалентный диаметр поровых каналов подложки, м.

Скорость  $\vartheta_k$  можно найти через скорость фильтрации  $V_2$  (5.4) по выражению

$$\vartheta_k = \frac{V_2}{\varepsilon_d}. \quad (5.55)$$

Эквивалентный диаметр порового канала равен

$$d_k = \frac{2 \cdot d_{\text{ч}} \cdot \varepsilon_d}{3 \cdot (1 - \varepsilon_d)} \cdot \zeta, \quad (5.56)$$

где  $d_{\text{ч}}$  – размер частиц в зернистом слое,  $d_{\text{ч}} = 100 - 250$  мкм;

$\zeta$  – коэффициент формы зерна, равный отношению поверхности равновеликого по объему шара к поверхности частицы,  
 $\zeta = 0,846$  [254].

Коэффициент гидравлического сопротивления равен

$$\lambda_d = \frac{A}{\text{Re}} + B, \quad (5.57)$$

где  $A$  и  $B$  – коэффициенты зависящие от механизма взаимодействия потока и слоя твердых частиц,  $A = 134$  и  $B = 2,34$  [254].

При подстановке выражений (5.55) – (5.57) в уравнение (5.54) получается обобщенное уравнение для определения потери напора в зернистом слое, предложенное Эргуном [252 - 254]

$$\frac{\Delta P_d}{l_d} = 150 \cdot \frac{(1 - \varepsilon_d)^2}{\varepsilon_d^3} \cdot \frac{V_2 \cdot \mu}{d_{\text{ч}}^2} + 1,75 \cdot \frac{1 - \varepsilon_d}{\varepsilon_d^3} \cdot \frac{\rho \cdot V_2^2}{d_{\text{ч}}}. \quad (5.58)$$

Потери напора на компенсацию трения и местные сопротивления в присоединительных трубопроводах, арматуре  $\Delta P_{\text{trub}}$ , и подъему раствора на геометрическую разницу высот установки аппарата и насоса  $\Delta P_h$  определяются по стандартным методикам для расчета гидравлического сопротивления в металлических трубах [158 - 159]. Для этого необходимо разработать гидравлическую схему аппарата и определиться с длиной, условным диаметром трубопроводов и типами запорно-регулирующей аппаратуры.

По полученным значениям давления создаваемого насосом  $P_H$  и расхода разделяемого раствора  $L_H$  выбирается насос согласно методике, изложенной в литературе [256].

### 5.3 Методика инженерного расчета технологических процессов подготовки растворов к ультрафильтрации

#### 5.3.1 Методика расчета кинетики нейтрализации органических кислот

Как было сказано выше для более эффективного разделения отработанных масел, содержащих диспергирующие присадки необходима их предварительная обработка коагулянтом. Коагулянт вступает в химическую реакцию с присадкой и разрушает коллоидную систему присадка-асфальтосмолистое соединение. Вычисление точного количества коагулянта для разрушения присадки и времени нейтрализации кислот очень затруднительно.

Для расчета времени нейтрализации кислот предлагается определить порядок и константу скорости реакции по экспериментальным данным. Для этого подходят дифференциальный и графический методы, которые подходят как к простым, так и к сложным реакциям. По данной методике кинетическое уравнение для определения скорости реакции в общем виде запишется [257]

$$w_{xp} = -\frac{1}{\nu} \cdot \frac{dC_i}{d\tau}, \quad (5.60)$$

где  $\nu$  - объем реакционного пространства;

$C_i$  - концентрация реагента.

При взаимодействии реагентов в соответствии с законом действующих масс (Гулдберг, Вааге) скорость реакции пропорциональна их концентрациям [257]

$$w_{xp} = k \cdot \sum_{i=1}^m C_i^i, \quad (5.61)$$

где  $k$  – коэффициент пропорциональности или константа скорости



реакции.

При использовании дифференциального метода в замкнутой системе кинетическое уравнение  $n$  – порядка для веществ, вступающих в реакцию в эквивалентных количествах, имеет вид

$$\frac{dc}{d\tau} = k \cdot C^n. \quad (5.62)$$

После логарифмирования уравнения (5.63) и замены производной  $dc/d\tau$  отношением конечных разностей  $\Delta c/\Delta\tau$  получается выражение

$$\ln \frac{\Delta c}{\Delta\tau} = \ln k + n \ln c, \quad (5.63)$$

где  $c$  – средняя концентрация, соответствующая временному интервалу  $\Delta\tau$ .

Полученное соотношение может быть использовано как для алгебраического, так и для графического определения  $n$  и  $k$ .

Для алгебраического определения констант необходимо из таблицы экспериментальных результатов выбрать два значения временных интервалов и соответствующих им величин изменения  $\Delta c$ .

Подставляя эти значения в уравнение (5.63), получается система уравнений с двумя неизвестными

$$\ln \left| \frac{\Delta c}{\Delta\tau} \right|_1 = \ln k + n \ln c_1. \quad (5.64)$$

$$\ln \left| \frac{\Delta c}{\Delta\tau} \right|_2 = \ln k + n \ln c_2. \quad (5.65)$$

В результате вычитания из уравнения (5.64) уравнение (5.65) можно определить показатель степени  $n$

$$n = \frac{\left( \frac{\ln |\Delta c / \Delta\tau|_1}{\ln |\Delta c / \Delta\tau|_2} \right)}{\ln c_1 / c_2}. \quad (5.66)$$

Затем из любого из уравнений (5.64) или (5.65) можно найти значение константы скорости реакции. Проводя такое для всех пар интервалов, можно

найти среднее значение  $n$  и  $k$ . При этом проверка непригодности метода будет заключаться в монотонности изменения рассчитанных величин по мере удаления от исходного момента времени.

Графическое определение констант химической реакции позволяет рассмотреть всю совокупность экспериментальных данных. Для этого ось абсцисс разделяют на одинаковые интервалы  $\Delta t$ . Величины концентрации  $c$ , соответствующие каждому интервалу выбираются по середине отрезка  $\Delta t$ . Затем строят графики в координатах  $\ln|\Delta c/\Delta t| - \ln c$ . По полученным точкам строятся прямые линии, параметры которых определяются методом наименьших квадратов. По тангенсу угла наклона прямой определяется порядок реакции  $n$ , а по отрезку, отсекаемому прямой на оси ординат – константу  $k$ . Если линейной зависимости не получается, то можно говорить о непригодности метода и не о соответствии кинетического уравнения типу (5.62).

### 5.3.2 Влияние температуры на скорость реакции

Скорость химических реакций в подавляющем большинстве возрастает с увеличением температуры. Опытные данные свидетельствуют о справедливости приближенного правила Вант-Гоффа, которое говорит о том, что при повышении температуры на 10 градусов скорость реакции возрастает в 2- 4 раза [257].

Выбор температуры или перепада температур для процесса нейтрализации имеет первостепенное значение. Как показывает практический опыт процесс коагуляции при температуре ниже 323 К проводить неэффективно, т.к. ниже этой температуры вязкость масла резко возрастает и ухудшается растворимость коагулянтов слишком мала [15, 263].

В главе 6 диссертации приведено исследование и определены кинетические уравнения описывающие экспериментальные данные влияния температуры на процесс коагуляции.

### 5.3.3 Методика расчета осаждения взвешенных частиц в поле центробежных сил

#### 5.3.3.1 Кинетика осаждения взвешенных частиц в поле центробежных сил

Процесс разделения гетерогенных веществ под действие центробежных сил позволяет существенно интенсифицировать его по сравнению с отстаиванием.

Для оценки эффективности центробежного осаждения производят сравнение с осаждением под действием силы тяжести.

Центробежная сила, действующая на частицу, определяется по выражению [264-267]

$$F_{ц} = \frac{m_{ч} \cdot \vartheta_{ч}^2}{r_{ч}} = m_{ч} \cdot \omega_{ч}^2 \cdot r_{ч}, \quad (5.67)$$

где  $m_{ч}$  - масса частицы, кг;

$\vartheta_{ч}$  – окружная скорость частицы, м/с;

$\omega_{ч}$  – угловая скорость частицы, с<sup>-1</sup>;

$r_{ч}$  – радиус действия центробежной силы (радиус барабана), м.

Сила тяжести равна

$$G_{ч} = m_{ч} \cdot g. \quad (5.68)$$

Если разделить выражение (5.67) на (5.68) и обозначить отношения центробежной силы к силе тяжести символом  $K_r$ , получится уравнение

$$K_r = \frac{\vartheta_{ч}^2}{r_{ч} \cdot g} = \frac{\omega_{ч}^2 \cdot r_{ч}}{g}. \quad (5.69)$$

Уравнение (5.69) показывает во сколько раз центробежная сила, действующая на частицу больше силы тяжести и называется фактором разделения.

Движение частицы в вязкой жидкости под действием центробежной силы происходит аналогично движению под действием силы тяжести, но в этом

случае на частицу действуют центробежная сила  $F_{Ц}$ , архимедова сила  $A_{Ц}$  и сила трения  $F_{ТР}$  (рис. 5.7). Силой тяжести  $G_{ч}$  можно пренебречь, так как она мала по сравнению с центробежной.

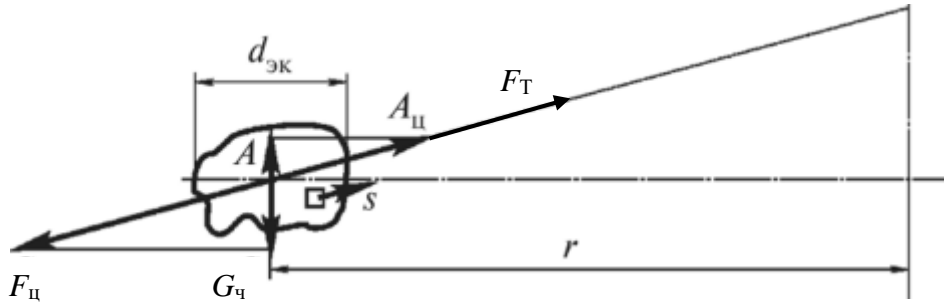


Рисунок 5.8 – Схема сил, действующих на частицу в поле центробежного аппарата:  $d_{эк}$  – эквивалентный диаметр частицы;  $r$  – радиус действия центробежной силы

Уравнение баланса сил в соответствии со вторым законом Ньютона запишется в виде

$$F_{Ц} - A_{Ц} - F_{ТР} = m_{ч} a_{ч}, \quad (5.70)$$

где  $a_{ч}$  – ускорение частицы,  $\text{м/с}^2$ .

Для вывода дифференциального уравнения осаждения запишем силы, действующие на частицу в виде:

$$F_{Ц} = c_1 \cdot d_{эк}^3 \cdot \rho_{ч} \cdot \frac{g_{ч}^2}{r_{ч}}, \quad (5.71)$$

где  $c_1$  – коэффициент формы частицы;

$\rho_{ч}$  – плотность частицы (дисперсной фазы),  $\text{кг/м}^3$ .

$$F_A = c_1 \cdot d_{эк}^3 \cdot \rho_{жс} \cdot \frac{g_{ч}^2}{r_{ч}}, \quad (5.72)$$

где  $\rho_{жс}$  – плотность жидкости (дисперсной среды),  $\text{кг/м}^3$ .

$$F_{ТР} = c_2 \cdot d_{эк}^2 \cdot \mu \cdot \frac{d g_{ч}}{dn}, \quad (5.73)$$

где  $c_2$  – коэффициент формы частицы;

$d g_{ч}/dn$  – градиент скорости по нормали к поверхности;

$\rho_{ч}$  – плотность частицы,  $\text{кг/м}^3$ .

Тогда дифференциальное уравнение осаждения можно записать в виде

$$c_1 \cdot d_{\text{эк}}^3 \cdot (\rho_{\text{ч}} - \rho_{\text{ж}}) \cdot \frac{g_{\text{ч}}^2}{r_{\text{ч}}} - c_2 \cdot d_{\text{эк}}^2 \cdot \mu \cdot \frac{d g_{\text{ч}}}{dn} = c_1 \cdot d_{\text{эк}}^3 \cdot \rho_{\text{ж}} \cdot \frac{d g_{\text{ч}}}{d\tau}. \quad (5.74)$$

Данное уравнение не решается аналитически. Поэтому прибегают к опытным данным и переходят к критериальным уравнениям [268].

Преобразуя уравнение (5.74) методами подобия, получается модифицированное числа Архимеда для случая движения частицы в вязкой жидкости под действием центробежной силы

$$Ar_{\text{ч}} = \frac{g_{\text{ч}}^2 \cdot d_{\text{ч}}^3 \cdot (\rho_{\text{ч}} - \rho_{\text{ж}})}{r_{\text{ч}} \cdot \nu^2 \cdot \rho_{\text{ж}}}, \quad (5.75)$$

где  $\nu$  – коэффициент кинематической вязкости, м<sup>2</sup>/с.

Таким образом, скорость осаждения взвешенных частиц под действием центробежных сил можно определить из соотношений [267 - 269]:

при  $Re < 2$

$$Re = \frac{\psi \cdot Ar}{18} = 0,056 \cdot \psi \cdot Ar, \quad (5.76)$$

при  $2 < Re \leq 500$

$$Re = 0,152 \cdot (\psi \cdot Ar)^{0,715}, \quad (5.77)$$

при  $Re > 500$

$$Re = 1,74 \cdot (\psi \cdot Ar)^{0,5}, \quad (5.78)$$

где  $\psi$  – фактор формы, отношение поверхности шара, имеющего тот же объем, что и рассматриваемая частица [269].

Анализ литературных источников показал, что осаждение взвешенных частиц и продуктов старения в поле центробежных сил происходит в основном в ламинарном режиме, так как масла имеют достаточно высокую вязкость [263 -268].

При заведомо ламинарном режиме движения частиц скорость и время осаждения определится по выражениям [269]:

при  $Re < 2$

$$w_{oc} = \frac{d_u^2 \cdot (\rho_u - \rho_{жс}) \cdot 4 \cdot \pi^2 \cdot n_u^2 \cdot r_u}{18 \cdot \mu}, \quad (5.79)$$

$$\tau_{oc} = \frac{4,5 \cdot \mu}{d_u^2 \cdot (\rho_u - \rho_{жс}) \cdot 4 \cdot \pi^2 \cdot n_u^2} \ln \frac{r_u}{r_c}, \quad (5.80)$$

при  $2 < Re \leq 500$

$$w_{oc} = \sqrt[7]{\left( \frac{d_u^{1,6} \cdot (\rho_u - \rho_{жс}) \cdot 4 \cdot \pi^2 \cdot n_u^2 \cdot r_u}{55,5 \cdot \nu^{0,6} \cdot \rho_{жс}} \right)^5}, \quad (5.81)$$

$$\tau_{oc} = \frac{3,5 \cdot (r_{u2}^{2/7} - r_{u1}^{2/7})}{\sqrt[7]{\left( \frac{d_u^{1,6} \cdot (\rho_u - \rho_{жс}) \cdot 4 \cdot \pi^2 \cdot n_u^2}{55,5 \cdot \nu^{0,6} \cdot \rho_{жс}} \right)^5}}. \quad (5.82)$$

### 5.3.3.2 Определение конструктивных параметров центробежных сепараторов

При проектировании центрифуги ее рассматривают как отстойник со скоростью осаждения в  $K_r$  раз больше, чем при гравитационном осаждении.

В этом случае поверхность осаждения можно определить по выражению [269]

$$S_{oc} = \frac{V_{см} \cdot (\chi_{oc} - \chi_{см})}{w_{oc} \cdot \xi \cdot (\chi_{oc} - \chi_{оч})}, \quad (5.83)$$

где  $V_{см}$  – объемный расход исходной смеси;

$\chi_{см}$  – концентрация дисперсной фазы в разделяемой суспензии кг/кг;

$\chi_{oc}$  – концентрация дисперсной фазы в осадке, кг/кг;

$\chi_{оч}$  – концентрация дисперсной фазы в очищенной дисперсной среде, кг/кг;

$w_{oc}$  – скорость осаждения под действием центробежной силы, м/с;

$\xi$  – коэффициент эффективности разделения,  $\xi = 0,20 - 0,25$  [269].

С другой стороны, площадь осаждения цилиндрического барабана центрифуги определяется по выражению

$$S_{oc} = \pi \cdot (r_u + r_c) \cdot h_u, \quad (5.84)$$

где  $r_c$  – внутренний радиус кольцевого слоя разделяемой суспензии, м;

$h_u$  – высота барабана центрифуги, м.

При подстановке формулы (5.84) в (5.83) можно получить уравнение для расчета производительности центрифуги

$$V_{cm} = \frac{\pi \cdot (r_u + r_c) \cdot h_u \cdot w_{oc} \cdot \xi \cdot (\chi_{oc} - \chi_{оч})}{(\chi_{oc} - \chi_{см})}. \quad (5.85)$$

С помощью выражения (5.85) можно определить производительность при известных параметрах центрифуги, или решить обратную задачу при заданной производительности произвести выбор центробежного сепаратора.

После выбора центрифуги можно проверить выполнение требований по производительности для обеспечения бесперебойной работы ультрафильтрационного модуля с учетом особенностей периодического действия центробежного сепаратора.

Общая длительность центрифугирования для отстойных машин периодического действия определяется уравнением [269]

$$\sum \tau = \tau_{oc} + \tau_n + \tau_T + \tau_P, \quad (5.86)$$

где  $\tau_n$  – время пуска центрифуги в начале цикла разделения, с;

$\tau_T$  – время торможения до полной остановки в конце цикла разделения, с;

$\tau_P$  – время на разгрузку барабана, с.

Тогда производительность аппарата условия его загрузки на 50% определится по выражению, м<sup>3</sup>/ч

$$V_u = \frac{1800 \cdot \pi \cdot (r_u^2 + r_c^2) \cdot h_u}{\sum \tau}. \quad (5.87)$$

Мощность электродвигателя привода вращения барабана определяется по пусковой мощности по стандартной методике, изложенной в литературе [269].

### 5.3.4 Методика расчета электронагревателя для резервуара с исходной жидкостью

Температура очищаемых отработанных водомасляных систем играет решающее влияние на все стадии их переработки. При повышении температуры резко уменьшается вязкость нефтесодержащих растворов, что приводит к значительной интенсификации процессов коагуляции и последующих центробежного и ультрафильтрационного процессов разделения. Поэтому при конструировании резервуара обязательно необходимо предусмотреть нагрев исходного раствора.

Конфигурацию системы электрообогрева следует выбирать и устанавливать таким образом, чтобы обеспечить достаточное количество тепловой энергии в целях:

- компенсации потерь тепла при поддержании требуемой температуры резервуара при минимальной температуре окружающей среды;
- повышения температуры объекта и его содержимого (разогрев), в течение заданного периода времени;
- одновременного решения задач по компенсации потерь на поддержание температуры и нагрев исходного раствора.

Система электрообогрева резервуаров может быть выполнена на основе нагревательных лент и кабелей и погружных электронагревателей. Для поддержания температуры продукта в резервуаре используются как нагревательные кабели, так и погружные фланцевые электронагреватели. Если речь идет о разогреве и последующем поддержании температуры наиболее эффективно и экономически выгодно использовать именно электронагреватели. Использование погружных электрических нагревателей для обогрева резервуаров чаще всего обходится дешевле, по сравнению с нагревательными



кабелями, т.к. электронагреватели обладают рядом преимуществ, по сравнению с нагревательным кабелем [271]:

- ниже стоимость оборудования на единицу выделяемой тепловой энергии за счет более высокого удельного тепловыделения с поверхности нагревательных элементов электронагревателей;

- стоимость монтажных работ по установке электронагревателя на резервуар в десятки раз ниже, по сравнению с системами на основе нагревательных кабелей, т.к. нет необходимости строительства дорогостоящих монтажных лесов и стропильных систем, не требуется проведение каких-либо сварочных работ непосредственно на объекте, соответственно не требуется привлечение большого количества монтажников, сварщиков и других дорогостоящих квалифицированных специалистов, что особенно актуально для удаленных северных районов;

- разница в стоимости увеличивается в пользу электронагревателей при необходимости разогрева продукта для относительно больших резервуаров.

При эксплуатации теплоизолированных резервуаров не всегда требуется поддерживать постоянно положительную температуру продукта, т.к. продукт поступает в резервуар с достаточно высокой температурой и за счет большого объема медленно остывает, особенно для макроклиматических районов с сухим и влажным тропическим климатом. В этих случаях служба эксплуатации, как правило, заинтересована в использовании оборудования, которое включается только при необходимости, достаточно быстро разогревает продукт и поддерживает в дальнейшем температуру в течение необходимого времени.

Для макроклиматических районов с умеренным холодным и холодным климатом, особенно в зимний период эксплуатации, сначала необходимо произвести нагрев жидкости от первоначально низкой до рабочей температуры.

Начальный этап выбора любой системы обогрева связан с определением мощностных характеристик системы, т.е. с определением величины тепловых потерь и мощности, необходимой для разогрева. Исходными данными для расчета тепловых потерь резервуара являются [271]:

- геометрические размеры обогреваемого резервуара;
- требуемая температура и минимальная температура окружающей среды;
- теплофизические параметры корпуса обогреваемого резервуара и материала теплоизоляции, а именно коэффициент теплопроводности  $\lambda$ , Вт/(м·°C).

Расчет удельных тепловых потерь резервуара на поддержание заданного температурного режима выполняется по формулам для случая плоской многослойной стенки, состоящей, как минимум, из двух слоев (корпуса резервуара и теплоизоляции) [270]:

$$Q_{\text{ном.уд}} = \frac{T_{\text{рез}} - T_{\text{окр}}}{\sum_{i=1}^n R_i + R_h}, \quad (5.88)$$

где  $T_{\text{рез}}$  – температура стенки резервуара, °C;

$T_{\text{окр}}$  – температура окружающей среды, °C;

$R_i$  – термические сопротивления (корпуса резервуара, теплоизоляционных и защитных слоев), м<sup>2</sup>°C/Вт;

$R_h$  – термическое сопротивление при передаче тепла от кожуха резервуара в окружающую среду, м<sup>2</sup>°C/Вт.

Термические сопротивления можно определить по выражениям [270, 271]:

$$R_i = \frac{\delta_i}{\lambda_i}; \quad (5.89)$$

$$R_h = \frac{1}{\alpha_h}, \quad (5.90)$$

где  $\delta_i$  – толщина  $i$ -го слоя изоляции,  $\delta_i = 0,025$  м;

$\lambda_i$  – коэффициент теплопроводности  $i$ -го слоя изоляции,

$\lambda_i = 0,06$  Вт/м°С [271];

$\alpha_h$  – коэффициент теплопередачи от кожуха резервуара к окружающей среде,  $\alpha_h = 9$  Вт/м<sup>2</sup>°С [271].

Мощность на компенсацию потерь при поддержании заданного температурного режима в резервуаре определяются по уравнению [270, 271]:

$$N_{nom} = Q_{nom.yd} \cdot S_p, \quad (5.91)$$

где  $S_p$  – площадь поверхности резервуара, м<sup>2</sup>.

Для расчета мощности, потребляемой для разогрева раствора в резервуаре исходными данными, являются [270, 271]:

- геометрические размеры обогреваемого резервуара;
- начальная  $T_{нач}$  и конечная (требуемая)  $T_{кон}$  температуры разогрева;
- теплофизические параметры корпуса разогреваемого резервуара, продукта и материала теплоизоляции, а именно плотность  $\rho$  (кг/м<sup>3</sup>), и теплоемкость  $C_{раз}$  (Дж/(кг·°С));
- коэффициент заполнения резервуара продуктом;
- требуемое время разогрева,  $\tau_{раз}$ .

Мощность, необходимая для разогрева заполненного резервуара складывается из мощностей, расходуемых на разогрев корпуса резервуара, теплоизоляции, продукта, а также на компенсацию тепловых потерь резервуара [270, 271]

$$N_{раз} = \frac{(C_{краз} \cdot m_k + C_{прраз} \cdot m_{пр} + 0,5 \cdot C_{израз} \cdot m_{из}) \cdot (T_{кон} - T_{нач})}{\tau_{раз}} + N_{ном}, \quad (5.92)$$

где  $C_{краз}$ ,  $C_{прраз}$ ,  $C_{израз}$  – теплоемкость материалов соответственно корпуса, продукта, изоляции, Дж/(кг·°С);

$m_{краз}$ ,  $m_{прраз}$ ,  $m_{израз}$  – масса соответственно корпуса, продукта, изоляции, кг.

При расчете потерь тепла на основе теоретических величин не учитываются недостатки, связанные с установкой системы на фактическом месте работы, поэтому рассчитанные значения необходимо увеличить на коэффициент запаса (безопасности). ГОСТ ИЕС 60079-30-2-2011 [272] рекомендует принимать коэффициент запаса в диапазоне от 10 % до 25 %. Коэффициенты запаса должны использоваться в связи со следующими факторами, влияющими на потерю тепла:

- разрушение теплоизоляции;

- колебания напряжения питания;
- падение напряжения в разветвлениях проводки;
- падение напряжения в электронагревателе;
- качество монтажа теплоизоляции.

#### 5.4 Выводы по главе 5

1. Предложена комплексная технология по переработке отработанных водомасляных систем, которая состоит из подготовительной стадии (коагуляция, центробежная сепарация) и окончательной стадии (ультрафильтрация). В результате предложенной технологии возможно производить очистку водомасляных систем от продуктов загрязнения и получать базовое сырье для производства различных нефтепродуктов.

2. Проведена модернизация методики инженерного расчета ультрафильтрационного аппарата по разделению вязких жидкостей. В методике сделано уточнение по выбору мембранных элементов, определению наблюдаемой селективности, учитывающее конвективно-диффузионный массообмен при турбулентном режиме течения разделяемого потока, и расчету потерь давления в трубчатом канале и дренажном слое керамической мембраны.

3. Приведена методика расчета кинетики нейтрализации органических кислот в процессе коагуляции продуктов загрязнения

4. Приведена методика инженерного расчета центробежного сепаратора. В методике предусмотрена возможность проверки выбранного сепаратора по требуемой для ультрафильтрации производительности.

5. Приведена методика по выбору электронагревателя для разогрева и поддержания температурного режима в исходном резервуаре.

6. Разработанные методики могут использоваться при проектировании аппаратов по очистке водомасляных систем.

## Глава 6. Повышение эффективности баромембранных процессов разделения водомасляных систем

### 6.1 Особенности процесса очистки отработанных масел от продуктов старения

При решении задачи очистки отработанных моторных масел дорожных и строительных машин от продуктов старения необходимо сделать некоторые пояснения по характеру этого процесса.

Для снижения скорости загрязнения деталей двигателя отложениями, моторным маслам придают моюще-диспергирующие свойства, обеспечиваемые действием специальных присадок [4, 7, 8, 10 - 12]. Под диспергирующей способностью масла, как известно, понимают свойство масла препятствовать слипанию (коагуляции), частиц загрязнений, удерживать их в состоянии устойчивой суспензии [4, 7, 8, 10 - 12].

Механизм действия присадок основан на создании электрического заряда на частицах загрязнений. Взаимоотталкивание одноименно заряженных частиц препятствует их укрупнению, наиболее эффективно моюще-диспергирующие присадки действуют на частицы 1 - 5 и более мкм [4, 7, 8, 10 - 12].

Основные функции дисперсантов [4, 7, 8, 10 - 12]:

- моющее действие (предотвращение образования отложений на деталях двигателя);
- нейтрализация кислот, образующихся в процессе высокотемпературного окисления масла, взаимодействие с гидроперекисями, являющимися промоторами процессов окисления;
- диспергирование твердых частиц, образующихся при работе двигателя
- обеспечение дисперсного равновесия в масле.

Механизм действия дисперсантов показан на рисунке 1[200].

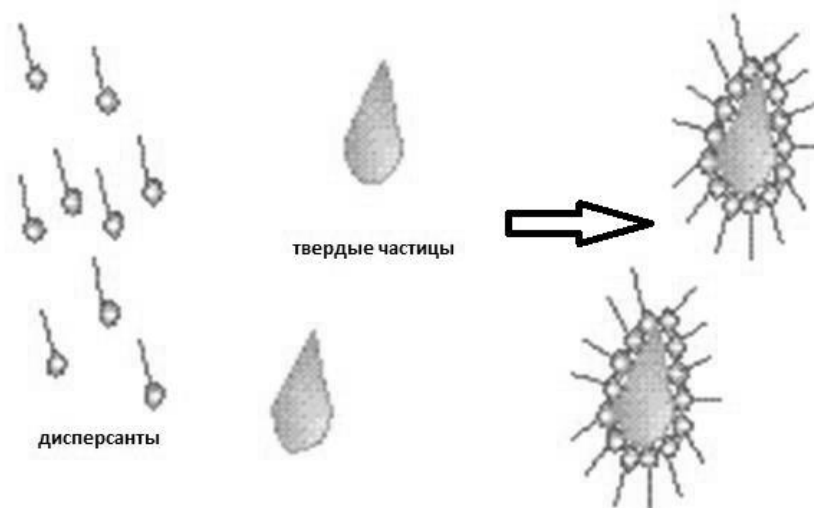


Рисунок 6.1 - Образование эмульсии под действием дисперсантов

В качестве дисперсантов обычно применяют полимеры с полярными группами и сукцинимиды, представляющих собой высокощелочные сульфаты металлов  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$  [4, 7, 8, 10 - 12].

По этой причине отработанные масла являются условно не фильтрующимися, а также плохо поддаются воздействию адсорбентов. Предварительные экспериментов по ультрафильтрации отработанных масел без предварительной подготовки показали низкую селективность процесса (30-40%) и быстрое загрязнение фильтрующих элементов.

Для интенсификации и повышения качества процесса разделения отработанных моторных масел от продуктов старения (смола, асфальтенов карбенов, карбоидов) необходимо создать условия кратковременного воздействия на присадку с целью ослабления и нейтрализации ее пептизационного свойства, не затрагивая активной части присадки. Для этого необходимо экспериментальным путем выбрать наиболее эффективный коагулянт.

## 6.2 Коагуляция продуктов старения моторного масла дорожных и строительных машин

Обобщая литературные данные [201 - 206] был сделан вывод, что коагулянт должен обладать следующими свойствами:

- доступность
- дешевизна
- хорошая растворимость в масле
- отвлекаемость избытка коагулянта из масла.

Последнее свойство особенно актуально, так как масла, поступающие на регенерацию, имеют разные свойства (разная степень отработанности и разная степень срабатываемости моюще-диспергирующей присадки) [201].

В соответствии с целью и задачами исследования использовался оригинальный метод по оценке коагулирующей способности мельчайших частиц загрязнений, находящихся в работающем моторном масле за счет действия коагулирующего раствора.

На рисунке 6.2 представлена схема лабораторной установки для коагуляции работающих моторных масел.

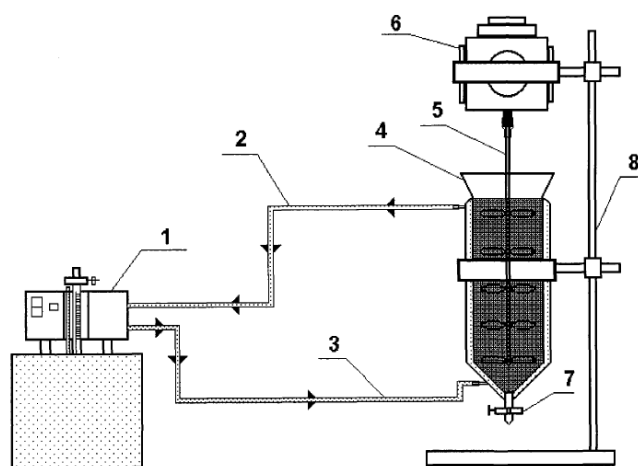


Рисунок 6.2 - Схема лабораторной установки для коагуляции моторных масел: 1 – термостат; 2, 3 – трубопроводы для подачи и отвода теплоносителя; 4 – реактор с рубашкой; 5 – мешалка; 6 – привод; 7 - сливной кран

Масло загружается в реактор с рубашкой 4, в который добавляется коагулянт. Отработанное масло перемешивается с помощью мешалки 5 с частотой вращения лопастей 100 - 200 мин<sup>-1</sup>. Температура в реакторе поддерживается с помощью термостата 1. Обработанное масло сливается через сливной кран 7.

На первом этапе были подготовлены пробы масла объемом 100 мл, в которые содержали различные виды коагулянтов с концентрацией 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 1,0; 2 % по массе. Полученные смеси масла с коагулянтом при постоянном перемешивании нагревались до температуры 70; 75; 80; 85; 90; 95; 100 °С в течение 25 -30 минут. Затем производился отбор капельной пробы, она наносилась на стекло и рассматривалась эффективность процесса коагуляции с помощью электронного микроскопа.

В настоящее время существует большое количество коагулянтов, которые применяют при переработке нефти и нефтепродуктов, поэтому необходимо определить и обосновать критерии выбора того или иного коагулянта [204-206].

Коагулянты можно разбить на две группы водные и органические растворы реагентов.

Были проведены эксперименты с наиболее распространенными и экологически безопасными коагулянтами.

- смесь изопропилового спирта и канифоли;
- моноэтаноламин;
- смесь моноэтаноламин – изопропанол;
- водный раствор карбамида;
- последовательное введение серной кислоты и каустической соды.

На рисунке 6.3 показано влияние коагулянтов на кислотное (КЧ) и щелочное числа (ЩЧ) отработанного моторного масла.



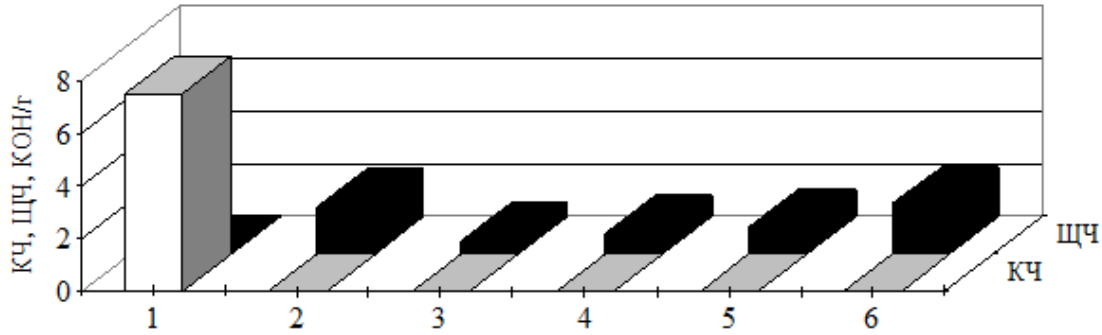


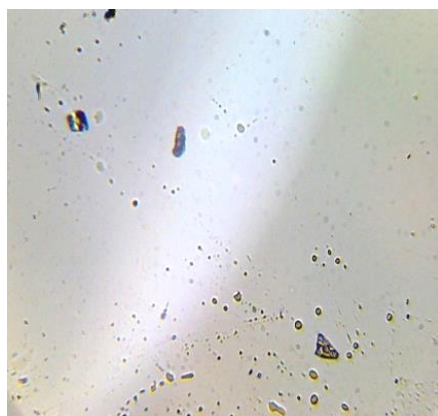
Рисунок 6.3 - Зависимость кислотного и щелочного чисел от типа коагулянта: 1- отработанное масло без коагулянта; 2 - моноэтаноламин; 3 - водный раствор карбамида; 4 – раствор канифоли; 5 – серная кислота и кальцинированная сода; 6 - моноэтаноламин и изопропанол

Как видно из диаграммы (рис.6.3), достигнута полная нейтрализация органических кислот и разрушение коллоидной системы.

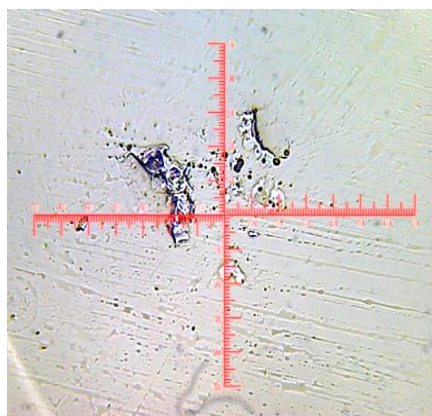
Однако необходимо отметить, что органические растворы моноэтаноламина (далее МЭА) и кальцинированная сода увеличивают щелочное число моторного масла, что свидетельствует о наличии в нем их избытка.

Коагуляция методом последовательного введения серной кислоты и кальцинированной соды является довольно известным и часто применяемым. Основным недостатком этого способа коагуляции является усложнение технологии за счет необходимости организовывать дополнительные стадии очистки и образование опасного трудноутилизируемого отхода – кислого гудрона.

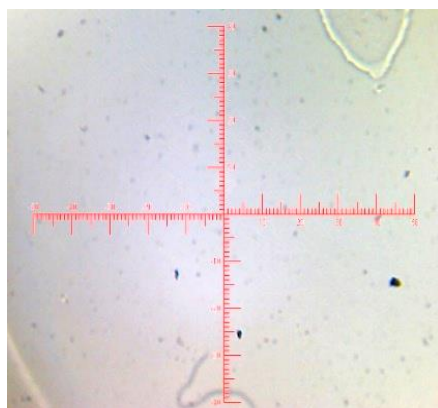
Водный раствор карбамида является одним из самых дешевых и достаточно эффективных способов нейтрализации пептизационных свойств диспергирующих присадок, но в результате его применения в отработанных маслах образуется водная эмульсия, которая трудно поддается разделению и ведет к увеличению отходов процесса ультрафильтрации, что повышает себестоимость готового продукта. На рисунке 6.4 представлены микрофотографии, которые показывают влияние коагулянтов на размеры и число взвешенных частиц в отработанном моторном масле.



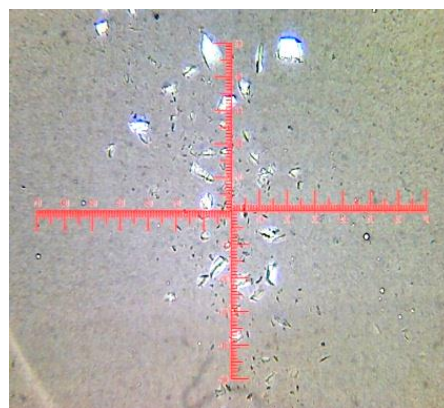
а



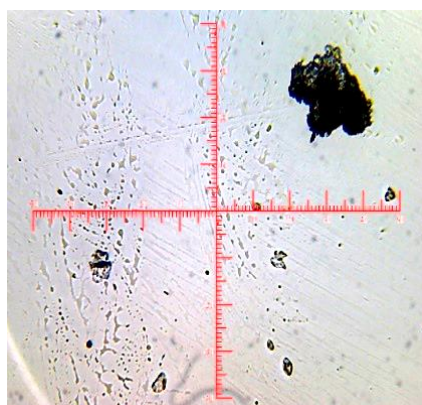
б



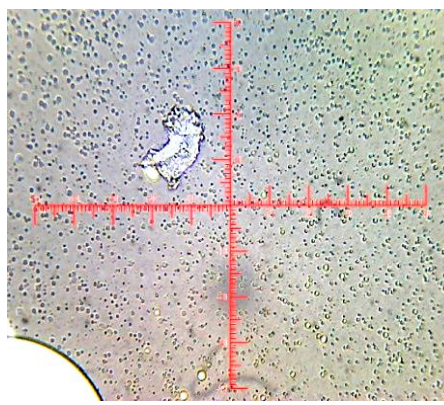
в



г



д



е

Рисунок 6.4 – Влияние коагуляции на размеры и количество частиц загрязнений:

а - отработанное моторное масло без добавления коагулянтов; б - коагулянт моноэтаноламин; в - коагулянт 50% водный раствор карбамида; г - коагулянт раствор NaOH и раствор канифоли в изопропиноле; д – коагулянт последовательное введение  $H_2SO_4$  и  $Na_2CO_3$ ; е – раствор моноэтаноламина и изопропанола

На основании проведенных экспериментов построена диаграмма (рис.6.5), показывающая зависимость содержания взвешенных частиц после коагуляции.

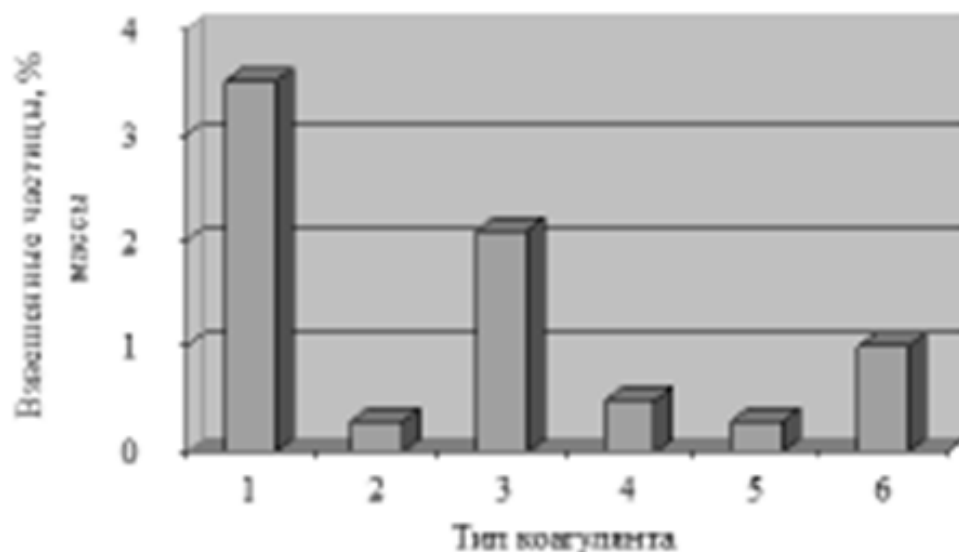


Рисунок 6.5 – Зависимость содержания взвешенных частиц в отработанном моторном масле в зависимости от типа коагулянта:

1- отработанное масло без коагулянта; 2 - моноэтаноламин; 3 - водный раствор карбамида; 4 – раствор канифоли; 5 – серная кислота и кальцинированная сода; 6 - моноэтаноламин и изопропинол

Анализируя микрофотографии на рисунке 6.4 и диаграмму на рисунке 6.5 можно сказать, что наилучшими коагулирующими свойствами обладают реагенты на основе моноэтаноламина (МЭА).

В результате проведенных экспериментов были построены кинетические кривые нейтрализации кислых соединений под воздействием коагулянта на основе моноэтаноламина (рис 6.6).

Для изучения процесса воздействия МЭА на диспергирующие присадки были проведены эксперименты с трансформаторными (кривая 1, рис.6.6) и моторными маслами (крива 2, рис. 6.6). В процессе эксперимента исследовалось изменение кислотного числа от времени ведения процесса коагуляции.

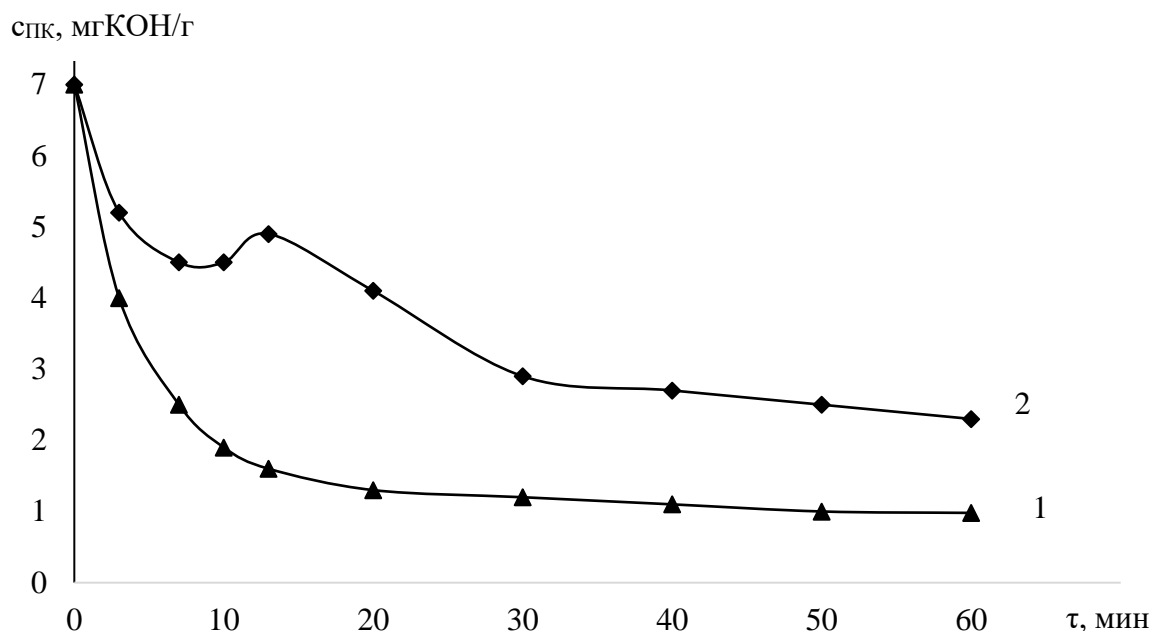


Рисунок 6.6 – Исследование кинетики нейтрализации кислот: 1 – трансформаторное масло; 2 – моторное масло

В трансформаторном масле нет диспергирующих присадок, поэтому коагулянт реагирует непосредственно с органическими кислотами. В результате этой реакции кислотное число монотонно убывает (кривая 1, рис. 6.6)

В моторных маслах глубокоокисленные продукты старения связаны присадками. В результате действия МЭА сначала происходит разрушение пептизационных свойств диспергирующих присадок и высвободившиеся кислотные соединения обуславливают рост кислотного числа, а затем монотонно убывает, также как и в маслах без присадок (кривая 2, рис. 6.6).

В соответствии с методикой, описанной в разделе 3.3 при выводе кинетических уравнений нейтрализации кислот необходимо исследовать влияние температуры на процесс коагуляции и дать рекомендации по наиболее оптимальному температурному режиму ведения процесса. Проводить коагуляцию при температуре ниже 323 К нецелесообразно из-за высокой вязкости отработанного масла [263].

На рисунке 6.7 приведены кинетические кривые исследования влияния температуры на процесс коагуляции.

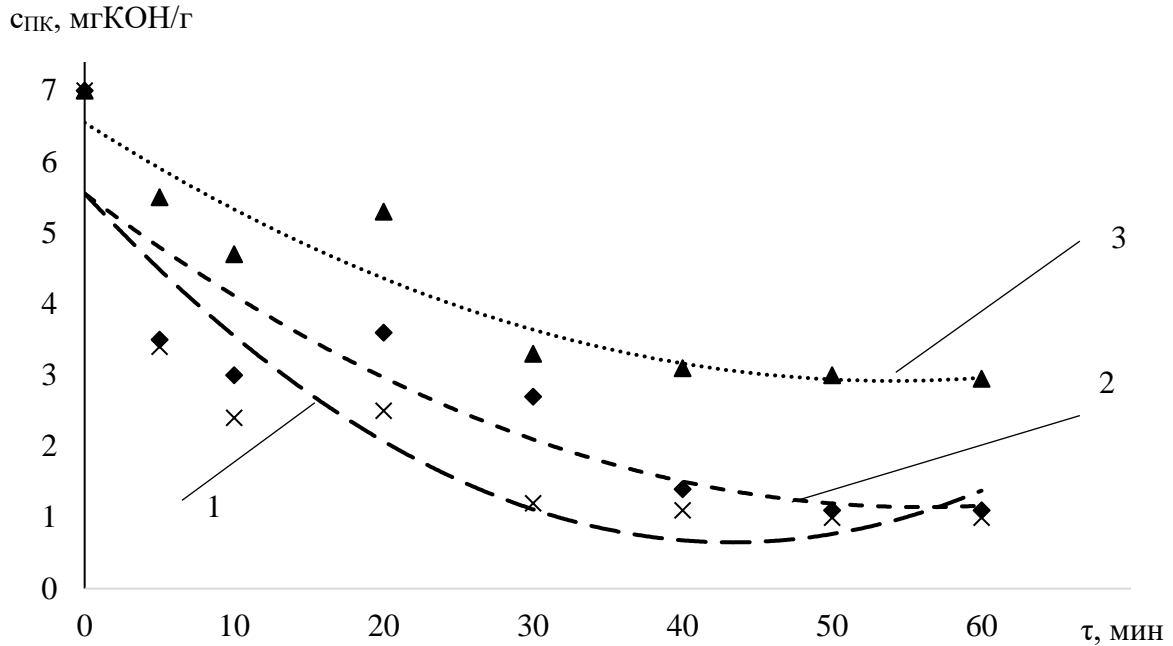


Рисунок 6.7 – Исследование кинетики нейтрализации кислот от температуры и времени: 1 –  $t = 333$  К; 2 –  $t = 353$  К; 3 –  $t = 373$  К

По методике, изложенной в разделе 3.3, на основании экспериментальных кинетических кривых графическим способом были получены кинетические уравнения 1 – порядка:

$$c_{ПК} = c_{0ПК} \cdot e^{-0,015 \cdot \tau}, \text{ при } t = 373 \text{ К}; \quad (6.1)$$

$$c_{ПК} = c_{0ПК} \cdot e^{-0,0350 \cdot \tau}, \text{ при } t = 353 \text{ К}; \quad (6.2)$$

$$c_{ПК} = c_{0ПК} \cdot e^{-0,0422 \cdot \tau}, \text{ при } t = 333 \text{ К}, \quad (6.3)$$

где  $c_0$  – кислотное число исследуемого раствора в начальный период времени,  
 $c_0 = 7$  мг КОН/г.

Уравнения (6.1 – 6.3) хорошо описывают кинетические кривые, но не учитывают максимум в точке перегиба через 20 минут процесса взаимодействия МЭА с продуктами окисления.

Полученные в ходе исследования результаты хорошо согласуются с работами [207-212, 263].

### 6.3 Сепарация взвешенных частиц в поле центробежных сил

Стадия коагуляции позволяет нейтрализовать действие диспергирующих присадок и приводит к укрупнению частиц загрязнений. Поэтому размеры большей части взвешенных веществ находятся в пределах от 2 до 25 мкм. Расчеты, приведенные в 5 главе, по выражениям (2.120), (2.144), (2.152), (2.164) показали, что наибольшая интенсивность осаждения приходится на частицы размером от 10 до 35 мкм. Таким образом с целью уменьшения засорения пор мембраны и увеличению удельной проницаемости процесса необходимо удалить взвешенные вещества, удовлетворяющие наибольшей интенсивности осаждения.

Наиболее производительным способом отделения взвешенных частиц из жидких сред является центробежная сепарация.

Экспериментальные исследования проводились на центрифуге ОПн-12 [213], фактор разделения (3.67) которой при максимальных оборотах составляет 10000. На рисунке 6.8 представлена динамика изменения взвешенных веществ  $X_{оч}$  в % масс. в процессе центробежной сепарации от времени.

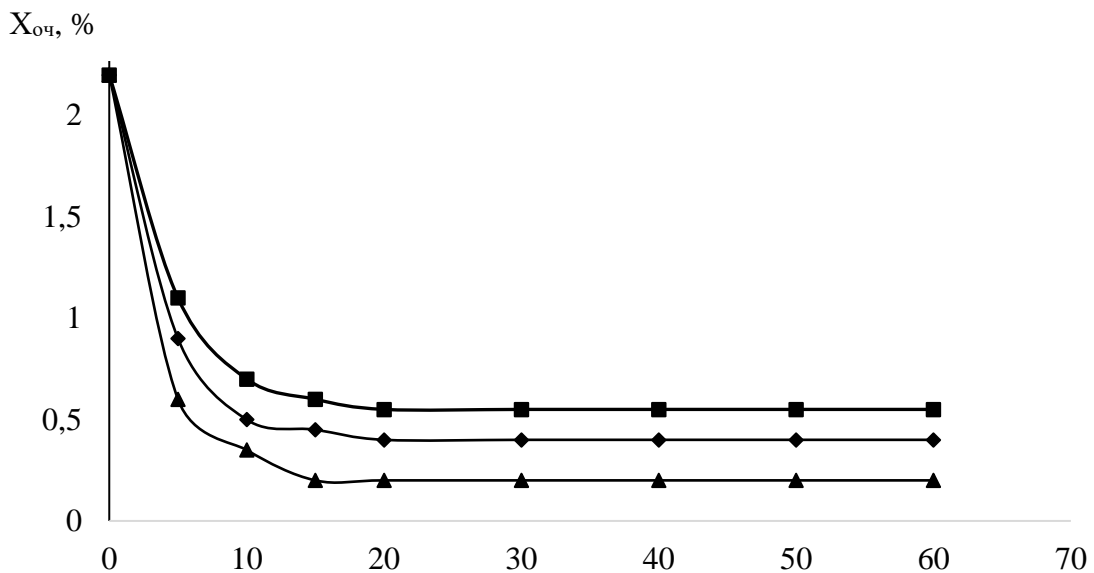


Рисунок 6.8 – Динамика изменения взвешенных веществ в  $\Pi_1$   $\tau$ , мин центробежной сепарации при факторах разделения:  
 ■ -  $K_p = 2500$ ; ◆ -  $K_p = 5000$ ; ▲ -  $K_p = 10000$

Как видно из экспериментальных данных (рис.6.8) действие центробежной сепарации эффективно только первые 15 минут и практически не зависит от фактора разделения.

На рисунке 6.9 показано влияние фактора разделения на эффективность сепарации.

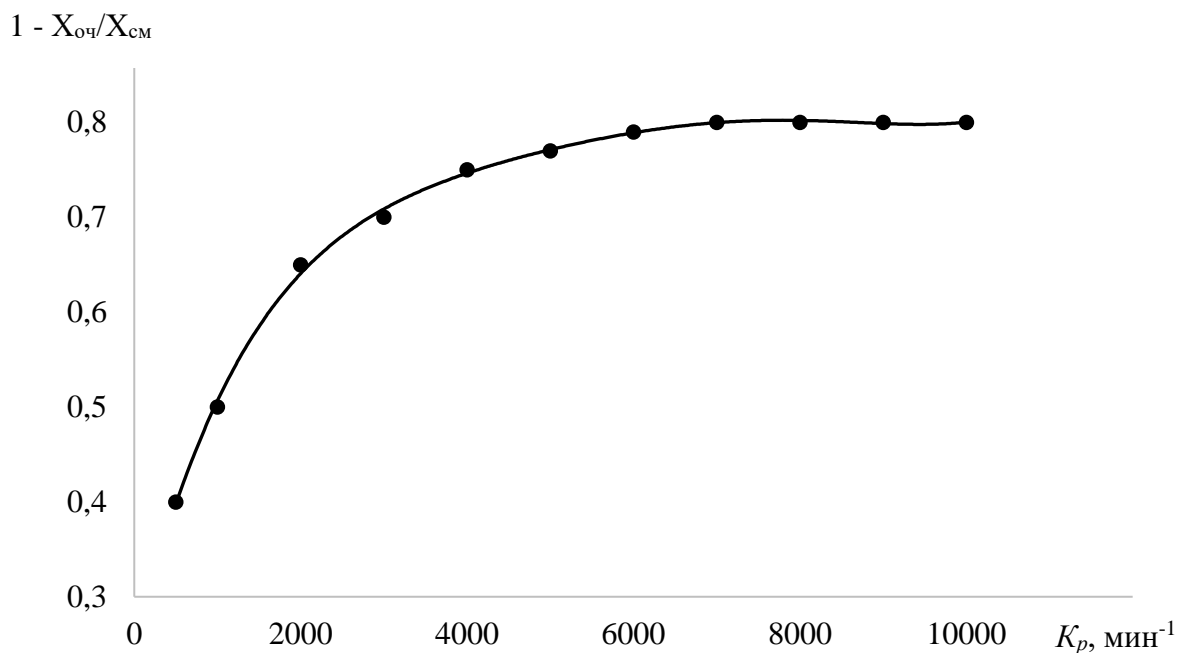


Рисунок 6.9 – Влияние фактора разделения на эффективность сепарации

Экспериментальные данные на рисунке 6.9 показывают, что при факторе разделения  $K_p = 8000$  эффективность разделения выходит на плато и остается постоянной. Таким образом, центробежную сепарацию нужно проводить не менее 15 минут при факторе разделения  $K_p = 8000 - 10000$ .

На рисунке 6.10 представлены сравнение результатов измерения количества взвешенных веществ по размерам в свежем, отработанном масле и масле после центробежной сепарации с помощью прибора APS-100. Для этого в измерительную ячейку заливается образец объемом 150 мл и включается насос для непрерывной прокачки раствора. Программное обеспечение прибора автоматически на основе акустических спектров рассчитывает параметры распределения частиц в образце по размерам.

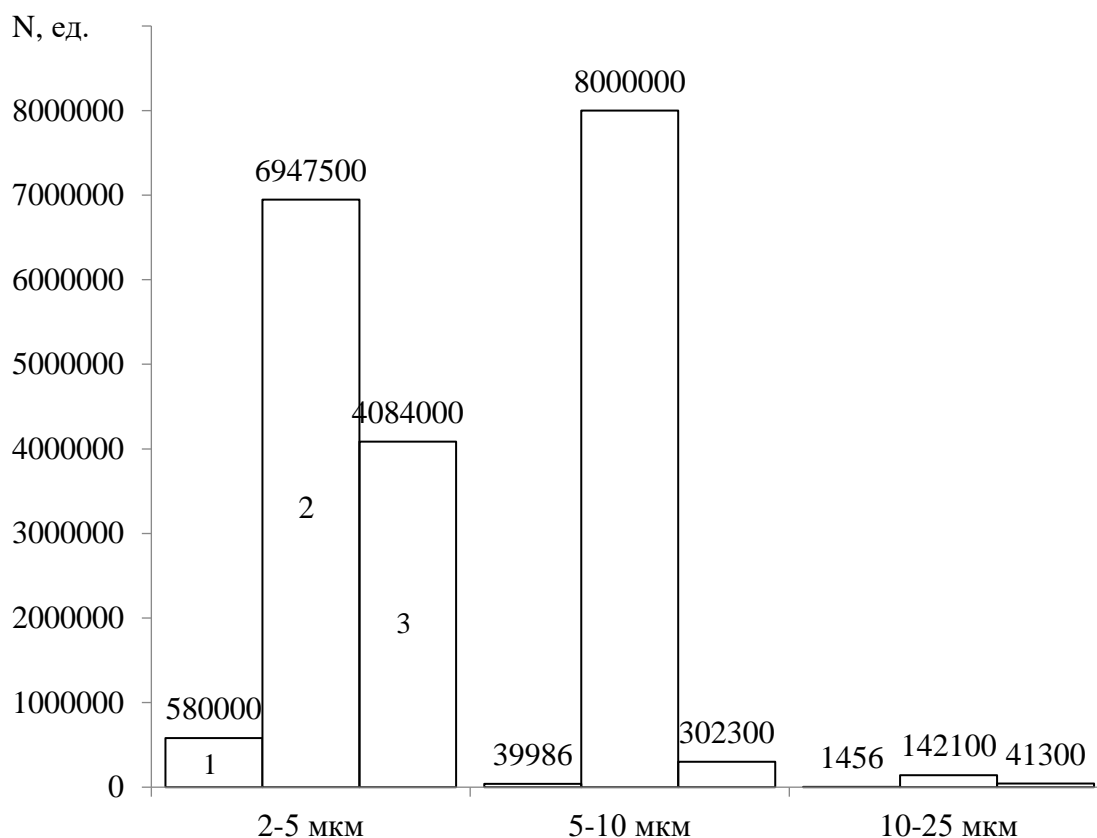


Рисунок 6.10 – Сравнение количества взвешенных частиц в масле:

1 – товарное масло; 2 - отработанное масло; 3 – масло после сепарации

На диаграмме, представленной на рисунке 4.8 хорошо видно, что частицы с размером от 5-10 мкм уменьшаются в 26 раз, 10-25 мкм в 3,5 раза с 142100 ед. до 41300 ед.

Предварительная обработка отработанного масла путем коагуляции и сепарации позволит повысить проницаемость и долговечность мембран и уменьшить затраты на обслуживания мембранной установки в целом, что является одним из лимитирующих факторов использования баромембранной технологии для переработки вязких водомасляных систем.

Полученные результаты хорошо согласуются с работами [2, 214, 215].



#### 6.4 Обоснование выбора материала мембран на основе определения механизма загрязнения пор

В литературном обзоре в пункте 1.3.2 было показано, что удельная производительность ультрафильтрации существенно зависит от оседания загрязнений на поверхности и в порах мембран [35, 60, 71, 79, 80, 81, 83, 84, 85].

Процесс оседания загрязнений в зависимости от их гранулометрического состава и концентрации и свойств фильтрующего материала может протекать по одной или нескольким схемам одновременно. При невысокой концентрации загрязнений и низкой вязкости масла фильтрование начинается с полного закупоривания отдельных пор частицами фильтруемого материала, размер которых превышает диаметр пор. Более мелкие частицы накапливаются в порах – происходит частичное закупоривание. Увеличение числа частиц на поверхности фильтрующего материала приводит к образованию «сводиков» над порами или промежуточному режиму, а дальнейшее возрастание числа этих частиц на поверхности мембраны приводит к их уплотнению и образованию осадка [216].

Процесс разделения отработанных моторных масел зависит от следующих факторов: перепада давления  $\Delta P$  (МПа) на мембране; скорости фильтрования  $V_2$  (м/с); объема масла  $K$  (м<sup>3</sup>/м<sup>2</sup>) прошедшего через единицу поверхности пористой перегородки; продолжительности фильтрования  $\tau$  (с); константы фильтрования  $k_{\phi}$  (сек<sup>-1</sup>, м<sup>-1</sup>, сек·м<sup>-2</sup>), учитывающей увеличение сопротивления в процессе фильтрования при том или ином механизме закупоривания пор мембраны [110, 111, 112, 132, 133, 216].

Известным специалистом в области фильтрования В.А. Жужиковым были выведены основные уравнения, которые дают возможность, решить вопрос, каким образом происходит закупоривание пор фильтрующего элемента. Для определения механизма закупоривания пор в исследуемом процессе

фильтрации находят, какая из четырех функциональных зависимостей при графическом изображении в соответствующих координатах (табл.6.1) дает прямую линию [216].

Таблица 6.1 - Взаимосвязь параметров при различных механизмах процесса фильтрации

Вид фильтрации	Уравнение	Координаты
Полное закупоривание пор	$V_2 = V_0 - k_\phi \cdot K$	$K - V_2$
Частичное закупоривание пор	$\frac{k_\phi}{2} \tau = \frac{\tau}{K} - \frac{1}{V_0}$	$\tau - \frac{\tau}{K}$
Промежуточный режим	$\frac{1}{V_2} \tau = \frac{1}{V_0} + k_\phi \cdot \tau$	$\tau - \frac{1}{V_2}$
Отложение осадка	$\frac{k_\phi}{2} K = \frac{\tau}{K} - \frac{1}{V_0}$	$K - \frac{\tau}{K}$

Определение механизма фильтрации, предложенного В.А. Жужиковым, применимо и для оценки ультрафильтрации отработанного моторного масла, т.к. данный вид мембранного процесса разделения основан на принципе сита. Данный вывод был сделан при анализе литературных источников в пункте 1.3.1 [35, 50 – 56, 61].

В лабораторных условиях были проведены исследования по разделению отработанного моторного минерального масла для дизельных двигателей, содержащего асфальто-смолистые примеси и продукты износа.

В качестве фильтрующего материала использовались полупроницаемые полимерные ультрафильтрационные мембраны трубчатого типа фирмы НПО «Владипор» из фторопласта (Ф), полисульфона (ПС), полиэфирсульфона (ПЭС), полисульфоамида (ПСА), модифицированного поливинилхлорида (МПВХ), изготовленных согласно ТУ 6559-88, 605 – 221-734-83, 655-4-88 и керамических монотрубных мембран КУЭФ производства ООО «Керамик фильтр».

На рисунках 6.11 – 6.14 приведены графические изображения функциональных зависимостей, позволяющих определить механизм загрязнения пор мембран.

На рисунке 6.11 показаны экспериментальные данные, нанесенные в координатах  $K(V_2)$ .

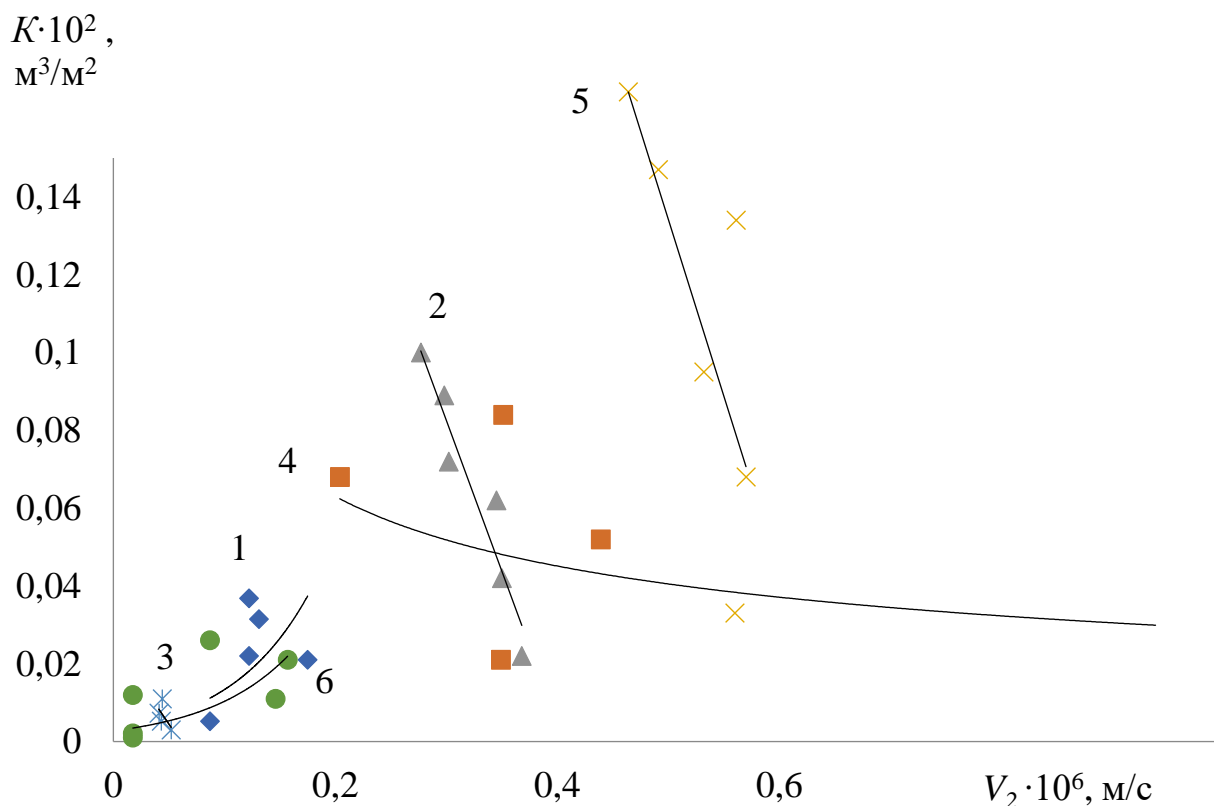


Рисунок 6.11 – Механизм загрязнения «Полное закупоривание пор»:  
 1 – полиэфирсульфон; 2 – модифицированный поливинилхлорид;  
 3 – полисульфонамид; 4 – керамическая мембрана; 5 - полисульфон;  
 6 – фторопласт.

Из зависимостей, представленных на рисунке 6.11, видно, что полученные точки располагаются на одной прямой только для мембран из модифицированного поливинилхлорида (достоверность аппроксимации  $R^2 = 0,911$ ) и полисульфона ( $R^2 = 0,58$ ), значит, исследуемый процесс является фильтрованием с полным закупориванием пор. С большей вероятностью данный механизм загрязнения пор подходит для полупроницаемой перегородки из модифицированного поливинилхлорида.

На рисунке 6.12 показаны экспериментальные данные, нанесенные в координатах  $\tau(\tau/K)$ .

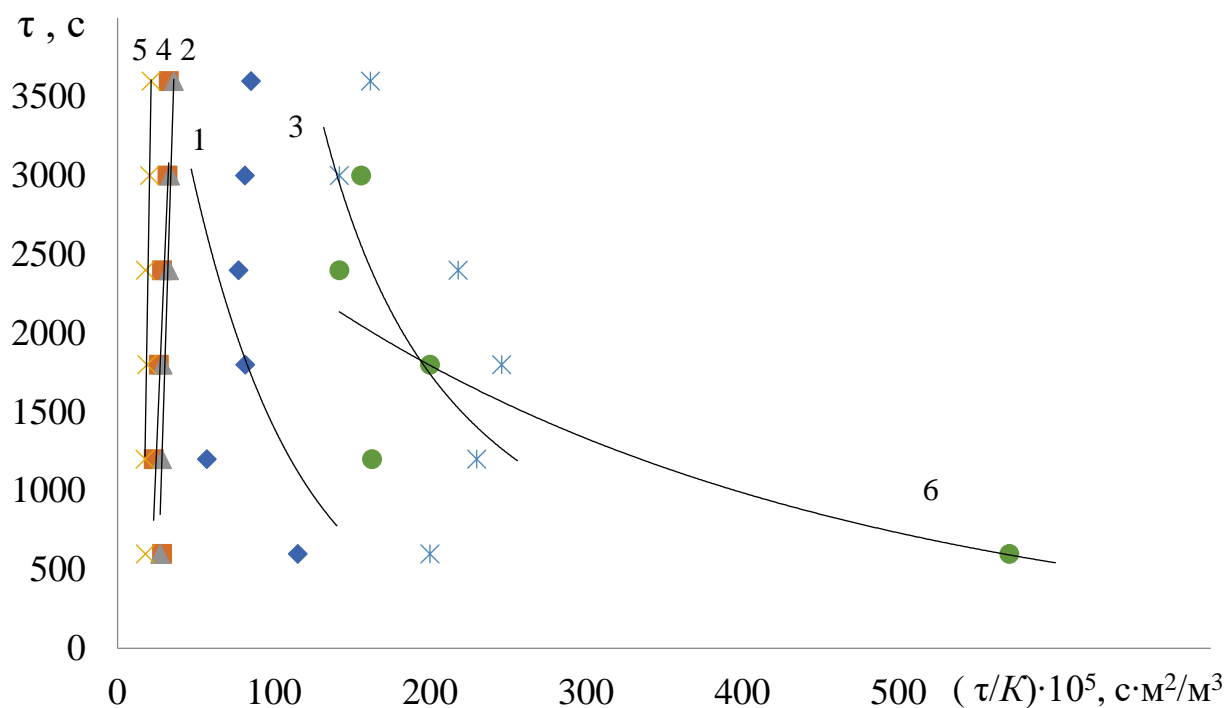


Рисунок 6.12 – Механизм загрязнения «Частичное закупоривание»: 1 – полиэфирсульфон; 2 – модифицированный поливинилхлорид; 3 – полисульфоамид; 4 – керамическая мембрана; 5 - полисульфон; 6 – фторопласт.

Из зависимостей, представленных на рисунке 6.12, видно, что полученные точки располагаются на одной прямой только для мембран из модифицированного поливинилхлорида ( $R^2 = 0,95$ ), керамической мембраны ( $R^2 = 0,55$ ) и полисульфона ( $R^2 = 0,74$ ), значит, исследуемые процессы являются фильтрованием с частичным закупориванием пор. С большей вероятностью к такому механизму загрязнения относятся мембраны из модифицированного поливинилхлорида и полисульфона.

На рисунке 6.13 показаны экспериментальные данные, нанесенные в координатах  $\tau(1/V_2)$ .

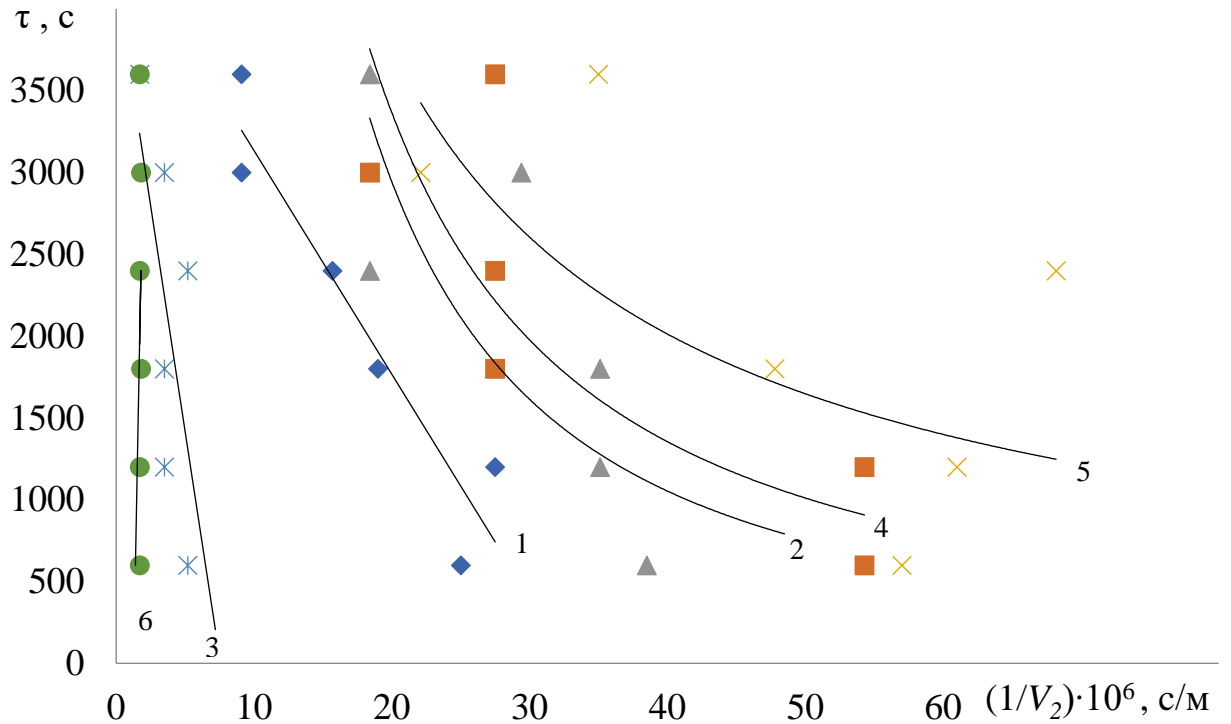


Рисунок 6.13 – Механизм загрязнения «Промежуточный режим»:  
 1 – полиэфирсульфон; 2 – модифицированный поливинилхлорид;  
 3 – полисульфоамид; 4 – керамическая мембрана; 5 - полисульфон;  
 6 – фторопласт.

Из зависимостей, представленных на рисунке 6.13, видно, что полученные точки располагаются на одной прямой только для мембран из полисульфоамида ( $R^2 = 0,95$ ), фторопласта ( $R^2 = 0,42$ ) и полиэфирсульфона ( $R^2 = 0,89$ ) значит, исследуемые процессы являются фильтрованием с промежуточным режимом закупоривания пор. Данный механизм загрязнения пор с большой долей вероятности подходит для мембран из полисульфоамида и полиэфирсульфона.

На рисунке 6.14 показаны экспериментальные данные, нанесенные в координатах  $K(\tau/K)$ .

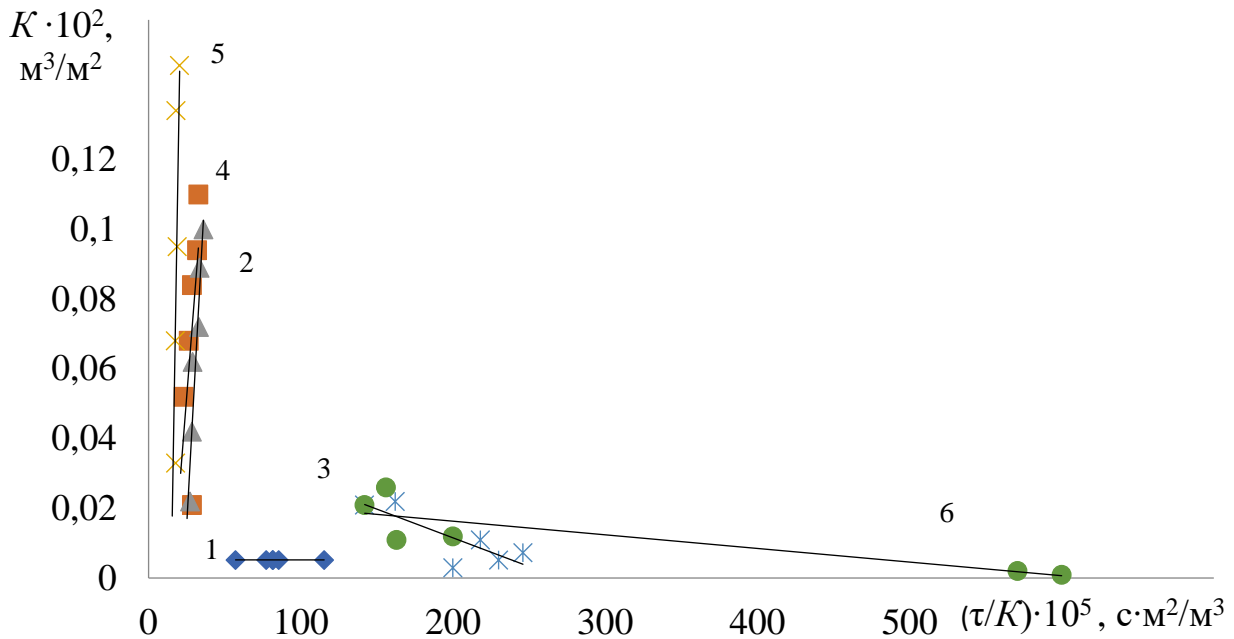


Рисунок 6.14 – Механизм загрязнения «Образование осадка»:  
 1 – полиэфирсульфон; 2 – модифицированный поливинилхлорид;  
 3 – полисульфоамид; 4 – керамическая мембрана; 5 - полисульфон;  
 6 – Фторопласт.

Из зависимостей, представленных на рисунке 6.14, видно, что полученные точки располагаются на одной прямой для всех типов мембран, значит, исследуемые процессы являются фильтрованием с образованием осадка.

Анализируя приведенные на графиках (рис. 6.11 – 6.14) результаты экспериментов, можно предположить, что механизм закупоривания пор мембран происходит по следующим схемам:

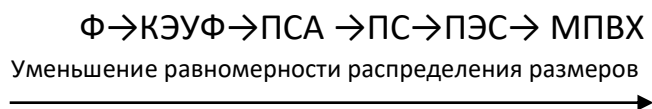
- для мембран с активным слоем из полисульфона, полисульфонамида - одновременное частичное закупоривание пор, образование «сводиков» вокруг пор, отложением осадка на поверхности;
- для мембран из фторопласта и керамических - последовательное закупоривание пор, промежуточный режим с образованием «сводиков» и отложение осадка;
- для мембран из полиэфирсульфона – последовательное образование «сводиков» над порами мембран и образование осадка;

- мембраны из модифицированного поливинилхлорида полное закупоривание пор.

Из теории и практики разделения известно, что интенсивность возрастания общего сопротивления по мере увеличения количества фильтрата уменьшается при переходе от фильтрования с полным закупориванием пор к фильтрованию с постепенным закупориванием пор, затем к фильтрованию промежуточного вида и, наконец, к фильтрованию с образованием осадка – частицами, задерживаемыми на поверхности фильтровальной перегородки.

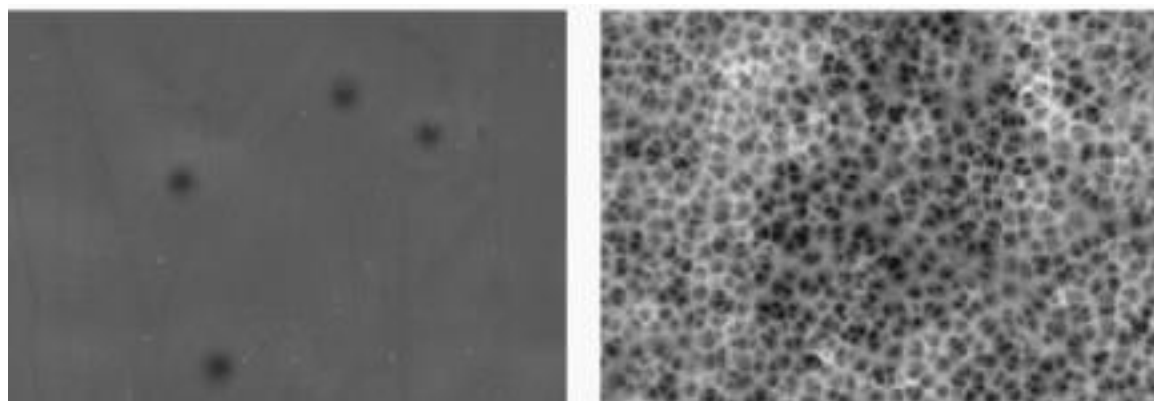
Таким образом, мембраны из МПВХ имеют самое большое сопротивление, т.к. имеет место полная забивка матрицы мембраны в начальный период работы. Данное явление говорит о невозможности применения этого материала для фильтрования отработанных моторных масел.

Все перечисленные мембраны имеют одинаковый средний размер пор. Однако, механизм закупоривания пор протекает неодинаково. Данное явление можно объяснить различным рассеиванием размеров пор по площади фильтрующей поверхности, которую наглядно можно представить в следующем виде:



Наиболее равномерным распределением пор, по всей видимости, обладает мембрана на основе фторопласта (Ф) и керамических (КЭУФ), а самое неравномерное распределение пор у мембран модифицированного поливинилхлорида (МПВХ).

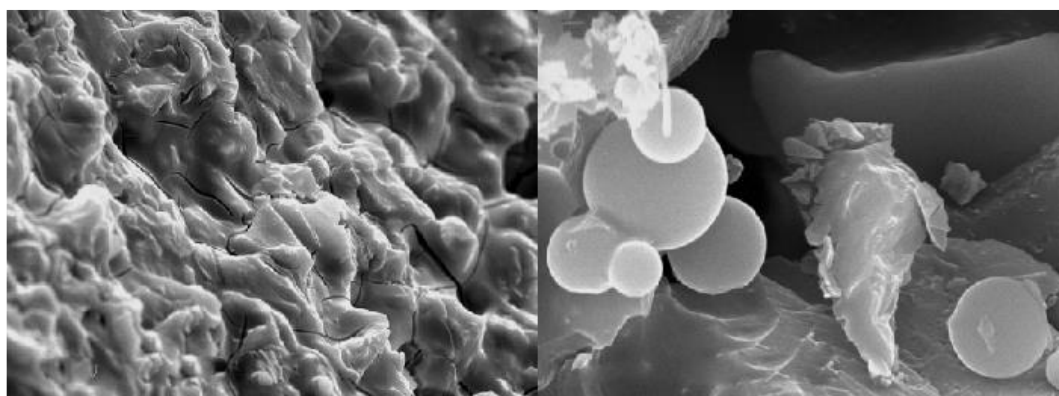
Данное утверждение хорошо коррелирует с изображениями поверхности мембран на микрофотографиях (рис. 6.15 - 6.19)



а

б

Рисунок 6.15 – Микрофотография мембраны из фторопласта с порообразователем на основе соляной кислоты (увеличение а - 10000 раз, б – 5000 раз) [274]



а

б

Рисунок 6.16 – Микрофотография сколов трубчатой керамической мембраны, функционализированной 3\_меркаптопропильными группами (увеличение а - 1000 раз, б - 10000 раз) [275]

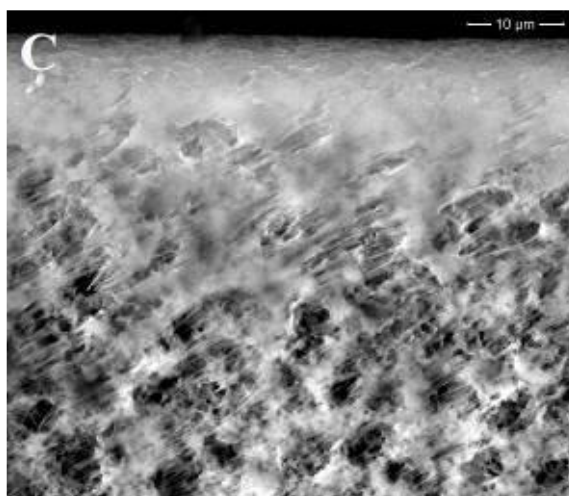


Рисунок 6.17 – Микрофотография полисульфоамидной мембраны (увеличение 4000 раз) [276]



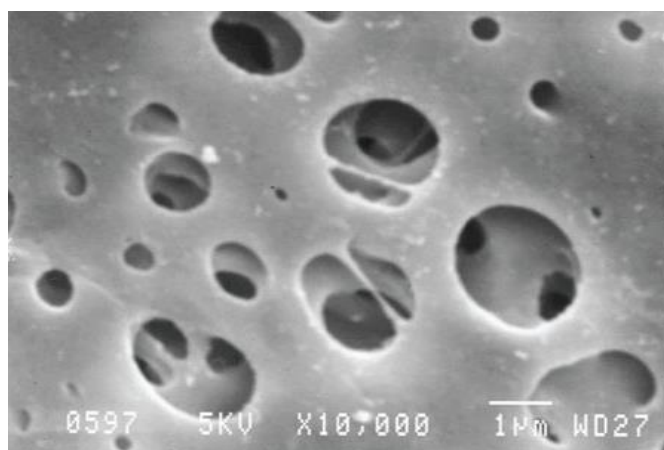


Рисунок 6.18 – Микрофотография мембраны на основе полиэфирсульфона (увеличение 10000 раз) [78]

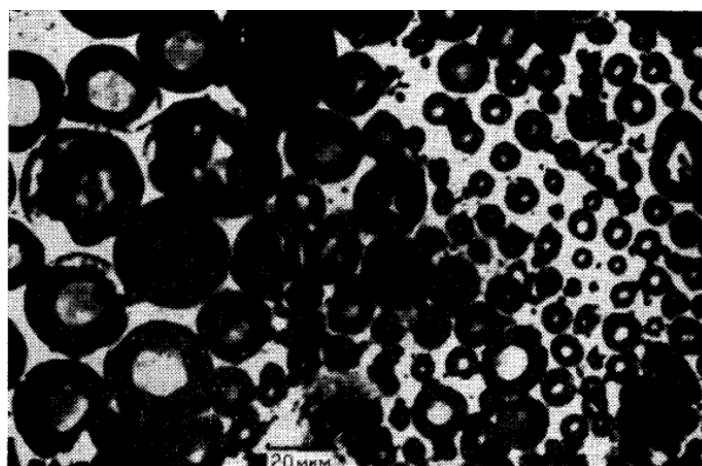


Рисунок 6.19 – Микрофотография мембраны на основе поливинилхлорида (увеличение 4000 раз) [277]

Расход жидкости через всю мембрану по закону Пуазейля определяется по выражению [66]:

$$Q = \frac{\Delta p \cdot d_{cp}^4 \cdot \varepsilon}{128 \cdot \mu \cdot \delta_m} \quad (6.4)$$

Если принять, что диапазон размеров пор изменяется относительно среднего в 3 раза, то:

$$d_{\min} = \frac{1}{3} \cdot d_{cp}; \quad (6.5)$$

$$d_{\max} = 3 \cdot d_{\text{ср}}. \quad (6.6)$$

Тогда, соответственно, расход через пору минимального размера будет в 9 раз меньше, чем через среднюю пору, а расход через пору максимального размера в 9 раз больше. Таким образом, различие расходов через максимальный и минимальный размеры - более, чем в 80 раз.

На основе проведенных исследований сделан вывод о том, что наиболее эффективными для очистки отработанных масел являются полимерные мембраны из фторопласта и керамические мембраны.

## 6.5 Интенсификация процесса очистки водомасляных эмульсий

В разделе 4 данной диссертационной работы было показано, что сточные воды не удовлетворяют санитарно-эпидемиологическим требованиям и не пригодны для сброса в центральную канализацию.

Очистка сточных вод, содержащих нефтепродукты до требуемой ПДК проводилась с помощью ультрафильтрации. В экспериментальных исследованиях использовались трубчатые полимерные мембраны, характеристики которых приведены в таблице 4.1.

Рабочие режимы проведения ультрафильтрации и измеренная оптическая плотность фильтрата приведены в таблице 6.2.

Таблица 6.2 – Рабочие режимы ультрафильтрации ВМЭ с применением различных полимерных мембран

Тип мембраны	Показатели параметров				
	Рабочие режимы			Оптическая плотность, А	Примечание, вид фильтрата органо-лептическим методом
	Время процесса $\tau$ , мин	Рабочее давление $\Delta P$ , МПа	Производительность по фильтрату, $Q$ , дм <sup>3</sup> /ч		
Фторопласт	10	0,4 - 0,5	19,1	0,953	бело-желтого цвета, полупрозрачный
	20	0,4 - 0,5	15,6	0,987	мутный
	30	0,4 - 0,5	14,5	1,112	мутный
Полисульфон	10	0,4 - 0,5	24,8	0,087	бело-желтого цвета, полупрозрачный
	20	0,4 - 0,5	20,2	0,091	мутный
	30	0,4 - 0,5	18,8	0,099	мутный
Полисульфонамид	10	0,4 - 0,5	21,9	0,077	бело-желтого цвета, полупрозрачный
	20	0,4 - 0,5	17,9	0,084	мутный
	30	0,4 - 0,5	16,6	0,089	мутный
Полиэфирсульфон	10	0,4 - 0,5	22,9	0,756	бело-желтого цвета, полупрозрачный
	20	0,4 - 0,5	18,7	0,795	мутный
	30	0,4 - 0,5	17,4	0,823	мутный
Модифицированный поливинилхлорид	10	0,4 - 0,5	38,2	1,538	бело-желтого цвета, полупрозрачный
	20	0,4 - 0,5	31,2	1,590	мутный
	30	0,4 - 0,5	29	1,812	мутный

Как видно из таблицы 6.2 оптическая плотность фильтрата и ее цветность говорит о не полной очистке сточных вод, содержащие водомасляные эмульсии.

В таблице 6.3 приведено сравнение концентрации загрязняющих веществ в фильтрате с допустимыми в сточных водах, в соответствии с

Таблица 6.3 – Сравнение концентрации загрязняющих веществ в фильтрате с допустимыми значениями

Показатель	Норматив ПДК	Отработанная ВМЭ	фторопласт		полисульфонамид	
			Значение концентрации загрязняющих веществ в пермеате	Степень очистки	Значение концентрации загрязняющих веществ в пермеате	Степень очистки
			C±Δ P=0,95, n=2	%	C±Δ P=0,95, n=2	%
рН, ед. рН	6,0-9,0	8,9±0,1	8,9±0,1	-	8,9±0,1	-
Взвешенные вещества, мг/дм <sup>3</sup>	300	<b>1554±233</b>	< 0,5	99,9	< 0,5	99,9
Сухой остаток, мг/дм <sup>3</sup>	3000	<b>19900±3980</b>	<b>4700±470</b>	23,2	<b>4560±456</b>	25,4
БПК <sub>5</sub> , мгО <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup>	300	<b>6305±1261</b>	<b>315±63</b>	80,2	294±59	81,6
ХПК, мгО <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup>	500	<b>18215±3643</b>	<b>1052±210</b>	76,2	<b>979±196</b>	77,9
Нитрат-ион, мг/дм <sup>3</sup>	-	54,6±11	47±7	13,9	40±6	26,6
Нитрит-ион, мг/дм <sup>3</sup>	-	2,91±0,58	2,1±0,42	27,8	1,8±0,36	38,1
Сульфат-ион, мг/дм <sup>3</sup>	300	121±24	108±16	10,7	101±15,2	16,3
Фосфат-ион, мг/дм <sup>3</sup>	12	<b>54,6±11</b>	<b>20±4</b>	17,7	<b>19,2±3,8</b>	20,9
Хлорид-ион, мг/дм <sup>3</sup>	1000	280±56	277±27,7	1,1	275±27	1,7
Нефтепродукты, мг/дм <sup>3</sup>	10	<b>14400±2880</b>	<b>109±10,9</b>	93,2	<b>92,5±18,5</b>	94,3
АПАВ, мг/дм <sup>3</sup>	10	3,15±0,79	2,6±0,5	10,3	2,6±0,5	10,3
НПАВ, мг/дм <sup>3</sup>	-	4711±942	2974±446	31,2	1850±370	37,2
Жиры, мг/дм <sup>3</sup>	50	<b>10100±2525</b>	<b>149±29,8</b>	94,9	<b>68±17</b>	97,7

постановлением правительства РФ № 644 [195] для двух наиболее производительных мембран.

С помощью проведенного химического анализа очищенных ультрафильтрацией водомасляных эмульсий легко объясняется непрозрачность раствора. По таким показателям как содержание жиров, НП, фосфат-ионов и НПАВ очищенная эмульсия не соответствует нормам ПДК вредных веществ.

Для окончательного удаления этих поллютантов существует большое разнообразие способов обработки ВМЭ основанных на химических, биохимических, аэробных и анаэробных, термических, электрохимических методах, пламенном обезвреживании, упаривании, дистилляции, процессах окисления, реагентном разложении, а также коалесценции, флотации и сорбции [25, 27, 29, 46, 217 - 226].

Не смотря на большое число исследований отечественных и зарубежных ученых в области защиты биосферы проблема по глубокой очистке сточных вод от органических и неорганических соединений остается нерешенной.

В одной из работ [227] получен хороший результат по доочистке ВМЭ после стадии ультрафильтрации с помощью нанофильтрации. Задержание практически всех примесей находилось в пределах 97-99%, вода после нанофильтрации была прозрачной и отвечала требованиям допустимых концентраций загрязняющих веществ в сточных водах, допущенных к сбросу в системы водоотведения, утвержденные постановлением от 29.07.2013г. №644 правительства РФ «Об утверждении правил холодного водоснабжения и водоотведения».

Недостатком предложенного способа являлось усложнение технологического процесса, значительный рост энергопотребления и падение производительности установки в целом.

В исследовании [221] производилось обезвреживание отработанной СОЖ на установке производительностью 3,5 г/ч озона при концентрации воздушно-озонной смеси до 33 мг/л. Выяснилось, что наиболее эффективно

озонирование протекает в щелочной среде при  $pH=12$ . При  $pH=10$  в течение 30-45 мин. наблюдалось 100%-е поглощение озона. В течении 1-1,5 ч ПАВ практически полностью разрушался. ХПК снижался от 7,5 до 2-2,4 г  $O_2$ /л, что составляет 70-72% от потенциала. Поглощение озона при этом составляло 90-96%. После разрушения ПАВ потеря озона резко увеличивалась, что свидетельствовало о наличии трудноокисляемых веществ. Минимальное значение ХПК (0,3-0,4 г  $O_2$ /л) наблюдалось через 2,5-3 ч при большой потере озона. Полного окисления органических веществ достичь не удалось. Так же в озонированной воде оставались промежуточные продукты распада углеводородов, неподдающиеся дальнейшему разрушению.

Преимуществом озонирования является то, что озон эффективен против большинства органических трудноокисляемых соединений, которые разлагаясь, образуют безопасные вещества. При этом устраняются неприятные запахи и происходит дезинфекция за счет бактерицидных свойств озона [228].

Нефтепродукты в водомасляных эмульсиях находятся в эмульсированном состоянии в виде очень мелких частиц. Как показано в работе [229] реакция озона с эмульсированными нефтепродуктами имеет свои особенности. В результате реакционного контакта озона и частиц нефтепродуктов быстро окисляется верхний слой. Затем процесс окисления резко замедляется, так как снижается скорость диффузии озона вглубь эмульсированных частиц нефтепродуктов. Последующий процесс окисления нефтепродуктов озоном занимает много времени, что снижает эффективность такого способа очистки нефтесодержащей воды. Однако многочисленные эксперименты по использованию озона для очистки сточных вод показали, что частично окисленные частицы нефтепродуктов интенсивно коагулируют и переходят в хлопьевидную фазу.

Явление коагуляции частично окисленных нефтепродуктов приводит к новому технологическому приему по очистке водомасляных эмульсий с помощью озона. Целесообразно не доводить нефтепродукты до полного

разложения в процессе окисления озоном, а удалять частично окисленные с коагулированные частицы ультрафильтрацией.

Эффективность обработки сточных нефтесодержащих вод зависит от соотношения начальных концентраций озона  $C_{O_3}$  и нефтепродуктов  $C_{НП}$ .

Полное окисление нефтепродуктов происходит при условии  $C_{O_3} \geq C_{НП}$ , при условии когда  $C_{O_3} > C_{НП}$  наблюдается самая большая скорость окисления. Однако, чем выше концентрация озона, тем выше стоимость процесса. С другой стороны, при незначительном избытке озона или равенстве концентраций  $C_{O_3} = C_{НП}$  увеличивается время озонирования и неизбежны потери дорогостоящего газа из-за естественного его распада.

Из анализа теоретических и экспериментальных исследований, приведенных в литературных источниках [229 - 236] было определено оптимальное отношение концентраций равный  $C_{O_3}/C_{НП} = 2,5 - 5$ . Такой избыток концентрации озона, отвечает наиболее эффективному процессу окисления, протекает в течение 5 – 10 минут и приводит к обильному хлопьеобразованию вредных примесей в водомасляных эмульсиях.

В таблице 6.4 представлены наблюдаемые параметры процесса ультрафильтрации модельного раствора ВМЭ после обработки озоном по указанным выше режимам.

Таблица 6.4 – Наблюдаемые параметры процесса ультрафильтрации после озонирования

Время ведения процесса $\tau$ , мин	Перепад давления на входе/выходе в мембранный модуль $\Delta P$ , МПа	Производительность процесса $K$ , $dm^3/m^2ч$	Анализ раствора органолептическим методом
60	0,3	380	Фильтрат прозрачный
120	0,26	320	Фильтрат прозрачный
180	0,25	270	Фильтрат прозрачный
240	0,25	250	Фильтрат прозрачный
300	0,25	240	Фильтрат прозрачный
360	0,25	240	Фильтрат прозрачный

На рисунке 6.20 представлены результаты наблюдаемых параметров проницаемости процесса разделения очистки модельного раствора от времени.

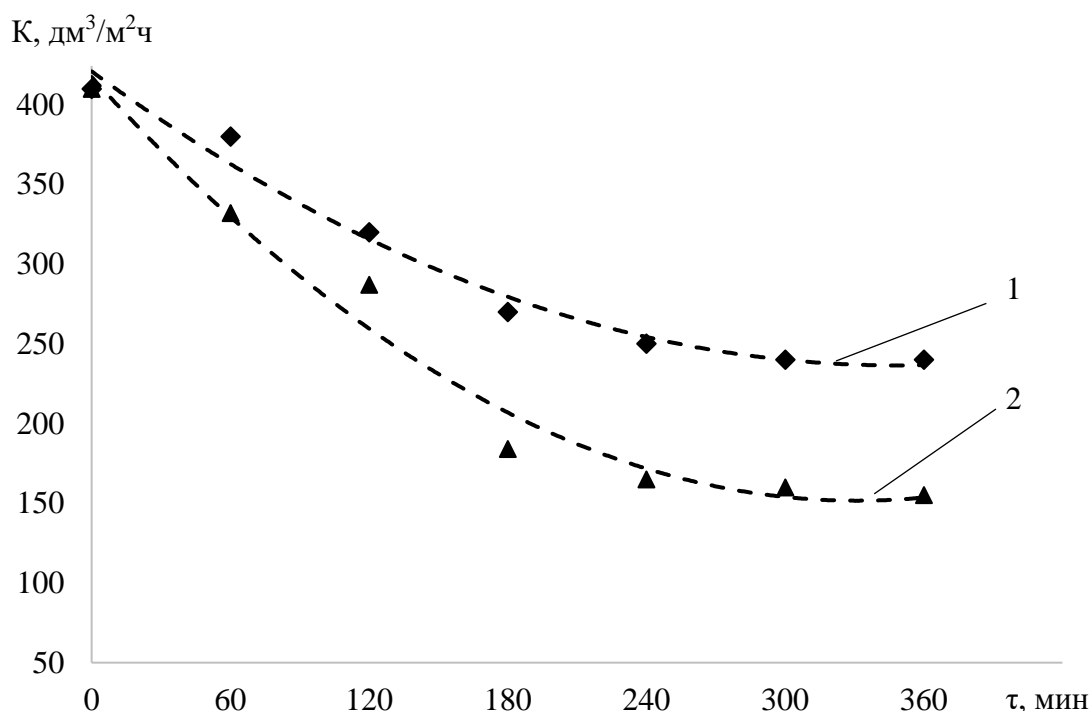


Рисунок 6.20 – Зависимость проницаемости мембран от времени при  $t=323$  К, концентрации примесей  $500$  мг/дм<sup>3</sup>,  $\Delta P = 0,4$  МПа, материал мембраны - фторопласт: 1 – озонирование с ультрафильтрацией; 2 - ультрафильтрация

Анализ кривых на рисунке 6.15 показывает эффективность применения озонирования перед ультрафильтрацией. Процесс разделения выходит на плато с большей удельной производительностью. Этот эффект можно объяснить укрупнением частиц загрязнений и образованием хлопьевидной фазы, и меньшим слоем КП вследствие действия на него тангенциальных сил при течении потока в трубчатом канале.

В таблице 6.5 представлены результаты химического анализа очищенных реальных стоков после проведения озонирования с последующей ультрафильтрацией и сравнение их с нормативными показателями содержания вредных примесей.



Таблица 6.5 – Сравнение концентрации загрязняющих веществ в фильтрате с допустимыми значениями

Показатель	Норматив ПДК	Отработанная ВМЭ	Ультрафильтрация (фторопласт)		Озонирование и ультрафильтрация (фторопласт)	
			Значение концентрации загрязняющих веществ в пермеате	Степень очистки	Значение концентрации загрязняющих веществ в пермеате	Степень очистки
			C±Δ P=0,95, n=2	%	C±Δ P=0,95, n=2	%
рН, ед. рН	6,0-9,0	8,9±0,1	8,9±0,1	-	7,8±0,1	-
Взвешенные вещества, мг/дм <sup>3</sup>	300	<b>1554±233</b>	< 0,5	99,9	< 0,5	99,9
Сухой остаток, мг/дм <sup>3</sup>	3000	<b>19900±3980</b>	<b>4700±470</b>	23,2	850±85	81,4
БПК <sub>5</sub> , мгО <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup>	300	<b>6305±1261</b>	<b>315±63</b>	80,2	8,8±1,8	97,0
ХПК, мгО <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup>	500	<b>18215±3643</b>	<b>1052±210</b>	76,2	23,4±4,7	97,6
Нитрат-ион, мг/дм <sup>3</sup>	-	54,6±11	47±7	13,9	3,15±0,63	92,1
Нитрит-ион, мг/дм <sup>3</sup>	-	2,91±0,58	2,1±0,42	27,8	<0,02	98,9
Сульфат-ион, мг/дм <sup>3</sup>	300	121±24	108±16	10,7	9,21±1,84	90,9
Фосфат-ион, мг/дм <sup>3</sup>	12	<b>54,6±11</b>	<b>20±4</b>	17,7	1,84±0,37	90,4
Хлорид-ион, мг/дм <sup>3</sup>	1000	280±56	277±27,7	1,1	30,8±6,2	88,8
Нефтепродукты, мг/дм <sup>3</sup>	10	<b>14400±2880</b>	<b>109±10,9</b>	93,2	<0,05	99,9
АПАВ, мг/дм <sup>3</sup>	10	3,15±0,79	2,6±0,5	10,3	<0,02	99,3
НПАВ, мг/дм <sup>3</sup>	-	4711±942	2974±446	31,2	1,12±0,22	99,9
Жиры, мг/дм <sup>3</sup>	50	<b>10100±2525</b>	<b>149±29,8</b>	94,9	<0,01	99,9

По результатам химического анализа видно, что добавление стадии озонирования в процесс очистки сточных вод эффективно обезвреживаются многовалентные ионы металлов, ПАВы и практически полностью отфильтровываются жиры и нефтепродукты.

#### 6.6 Разработка методики регенерации ультрафильтрационных мембран в процессе разделения водомасляных систем

Экономическая целесообразность использования ультрафильтрации для разделения водомасляных систем в значительной степени ограничена явлением закупорки полупроницаемой перегородки.

Без разработки специальных условий эксплуатации мембран они будут закупорены за короткое время. Идентификация и количественная оценка загрязняющих веществ необходимы для выяснения механизма засорения и стратегии регенерации мембран.

В промышленных сточных водах засорение ультрафильтрационных мембран рассматривается как необратимое отложение высокомолекулярных веществ, нефтепродуктов и жиров на поверхности или в порах мембраны [33, 34, 40, 44, 59, 66, 237].

Для борьбы с отложением растворенных веществ на мембране используется большое разнообразие способов. К основным методам относятся химические способы - промывка с помощью реагентов, и физические - изменение гидродинамики разделяемого потока, ультразвуковое и вибрационное воздействие, обратная промывка [34, 70, 238-243].

Выбор способа и режима регенерации мембранных элементов определяется в зависимости от конкретных условий их эксплуатации.

Особенностью конструкции полимерных трубчатых мембран является невозможность использования обратной промывки, а только промывка с использованием химических реагентов.

Для керамических мембран возможны оба способа регенерации.

В настоящее время особое внимание направлено на исследование метода контроля за отложениями в мембранных процессах с помощью обратной промывки. Данный метод не предусматривает использование химических реактивов и синтетических моющих средств и требует минимальных изменений в конструкции аппаратов по разделению растворов.

Для обоснованного выбора способа регенерации мембран были проведены эксперименты по реагентной и безреагентной регенерации керамических трубчатых мембран при разделении отработанных масел.

Обратная промывка заключается в подаче очищенного масла в межтрубное пространство мембранного модуля через линию пермеата. При это очищенное масло проникает через мембрану в обратном направлении (относительно режима фильтрации) - снаружи внутрь. Движение потоков при разделении отработанного масла и обратной промывке схематично показано на рисунке 6.21.

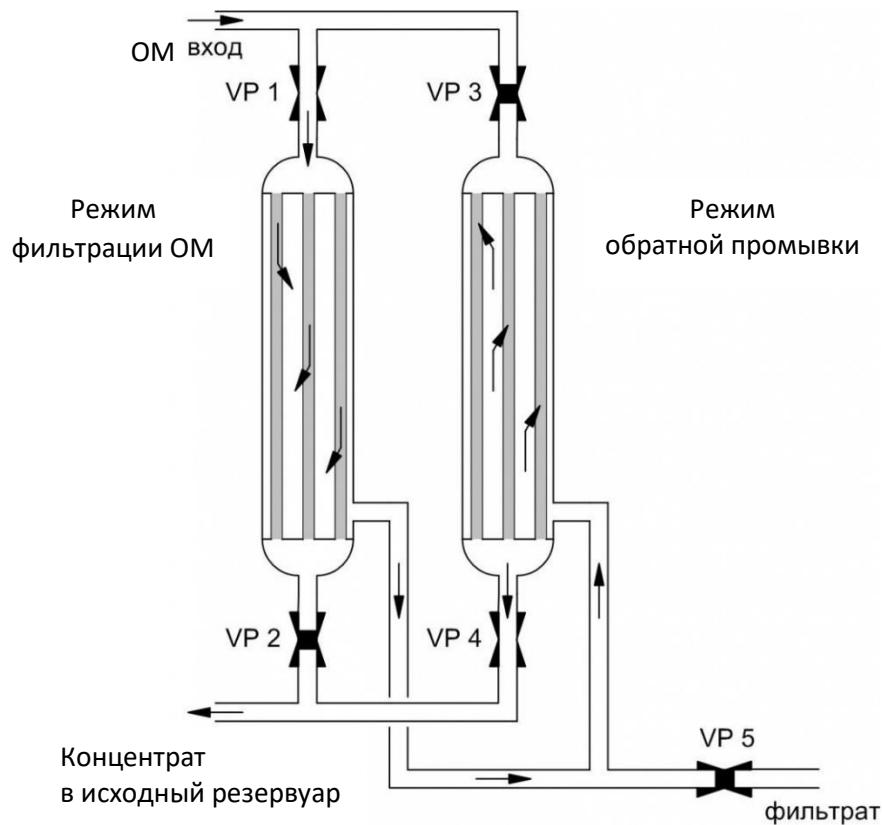


Рисунок 6.21 – Схема движения потоков при разделении отработанных масел и обратной промывки мембран

Проходя через мембрану при  $\Delta P_{оп} = 0,2$  МПа очищенное масло разрушает скопившиеся отложения на внутренней поверхности трубчатого элемента, и потоком отработанного масла при  $\Delta P = 0,1$  МПа уносится обратно в исходный резервуар. Используя данную технологию, можно проводить регенерацию мембранных модулей поочередно без остановки процесса разделения в автоматическом режиме, что повышает производительность установки и значительно уменьшает затраты на эксплуатацию оборудования.

Для проведения по безреагентной промывке использовали отработанное моторное масло Лукойл, содержащее 1% масс. асфальто-смолистых продуктов старения. Удельная производительность установки на начало эксперимента  $K_0$  была равна  $14,8$   $\text{дм}^3/\text{м}^2\text{ч}$  при температуре  $T = 363$  К.

Исследование периодичности промывки проводилось по двум методикам: по времени разделения и по достижении падения удельной производительности на 30%.

В первом случае фильтрование велось 60 минут, после чего проводили обратную промывку мембран. Общее время эксперимента составило 240 минут. Результаты экспериментов представлены в таблице 6.6 и рисунке 6.17.

Таблица 6.6 – Результаты исследования периодичности промывки по фиксированному времени

Продолжительность эксперимента $\tau$ , мин.	Производительность установки, $\text{дм}^3/\text{ч}$	Удельная производительность установки $K_i$ , $\text{дм}^3/\text{м}^2\text{ч}$	$K_i/K_0$
0	4,9	14,8	1
60	1,48	4,46	0,302
Регенерация обратной промывкой, $\tau = 1$ мин, $\Delta P_{оп} = 0,2$ МПа			
60	4,8	14,1	0,953
120	1,57	4,97	0,336
Регенерация обратной промывкой, $\tau = 1$ мин, $\Delta P_{оп} = 0,2$ МПа			
120	4,02	12,07	0,816
180	1,57	4,97	0,336
Регенерация обратной промывкой, $\tau = 1$ мин, $\Delta P_{оп} = 0,2$ МПа			
180	3,4	10,21	0,69
240	1,31	3,95	0,267

Во втором случае обратную промывку проводили после падения производительности на 30 % в таком же режиме, что и в первом методе. Результаты экспериментов приведены в таблице 6.7.

Таблица 6.7 – Результаты экспериментов при обратной промывке до падения производительности на 30%

Продолжительность эксперимента $\tau$ , мин.	Производительность установки, дм <sup>3</sup> /ч	Удельная производительность установки $K_i$ , дм <sup>3</sup> /м <sup>2</sup> ч	$K_i/K_0$
0	4,9	14,8	1
45	3,43	10,29	0,69
Регенерация обратной промывкой, $\tau = 1$ мин, $\Delta P_{оп} = 0,2$ МПа			
45	4,86	14,578	0,985
88	3,4	10,2	0,69
Регенерация обратной промывкой, $\tau = 1$ мин, $\Delta P_{оп} = 0,2$ МПа			
88	4,85	14,55	0,983
130	3,39	10,18	0,69
Регенерация обратной промывкой, $\tau = 1$ мин, $\Delta P_{оп} = 0,2$ МПа			
130	4,84	14,51	0,981
175	3,38	10,16	0,69
Регенерация обратной промывкой, $\tau = 1$ мин, $\Delta P_{оп} = 0,2$ МПа			
175	4,83	14,5	0,98
215	3,38	10,14	0,69
Регенерация обратной промывкой, $\tau = 1$ мин, $\Delta P_{оп} = 0,2$ МПа			
215	4,83	14,48	0,98
255	3,38	10,14	0,69

Для удобства сравнения экспериментальных данных, полученных по двум методикам проведения обратной промывки и представленных в таблицах 6.6 и 6.7 построены графики, на рисунке 6.22.

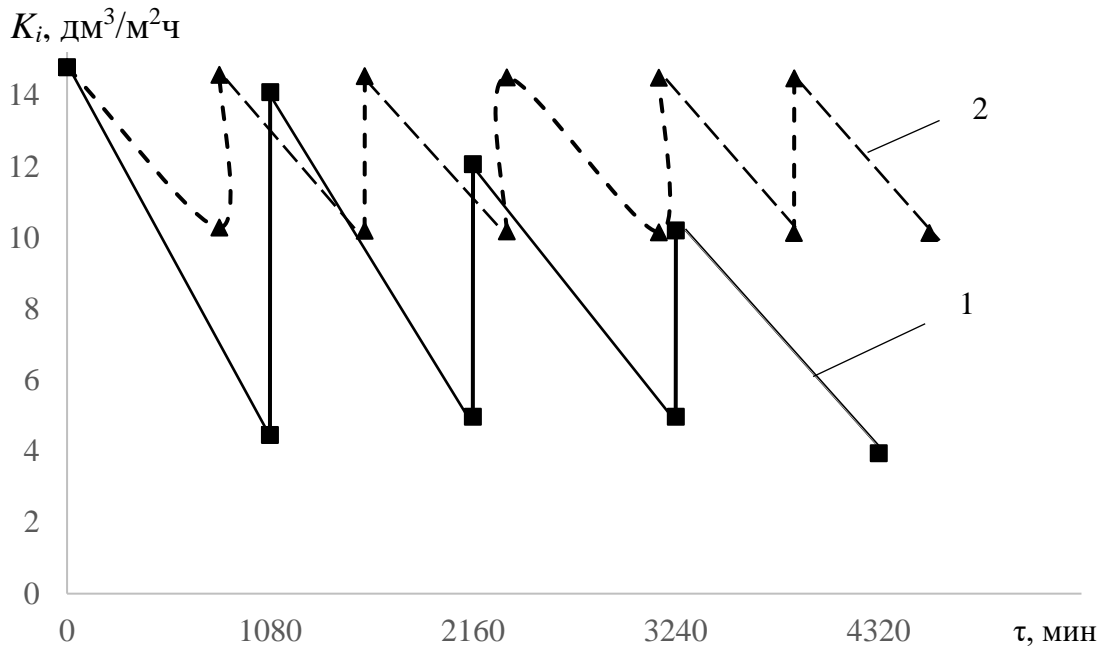


Рисунок 6.22 – Сравнение значений удельной производительности мембран после обратной промывки: 1 – методом фиксированного времени; 2 – методом фиксированного падения производительности

Как видно из графиков на рисунке 6.22 наиболее эффективен второй способ (по фиксированному падению производительности), т.к. позволяет восстанавливать производительность на 98% в течение длительного периода эксплуатации.

Метод фиксированного времени приводит к необратимому падению производительности, после которой необходимо демонтировать трубчатые элементы и проводить их регенерацию методом отжига. Такой вид регенерации возможен, но требует больше времени, остановки процесса разделения и многократно повышает эксплуатационные расходы.

Эксперименты по реагентной очистки мембран проводились с керосином, в котором хорошо растворяются продукты старения масел. Промывку керосином проводили в течение 1 минуты по методу фиксированного падения производительности (на 30%). Для этого отключается процесс разделения отработанного масла, мембранный модуль подключается к линии реагентной промывки (рис. 6.23).

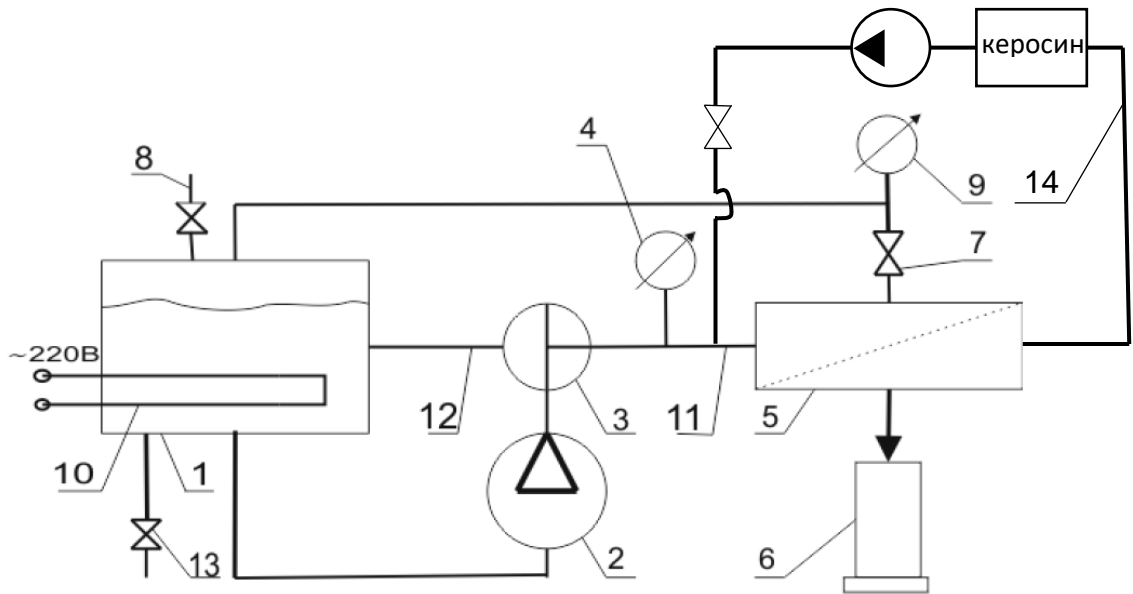


Рисунок 6.23 – Принципиальная схема установки с линией реагентной промывки: 1 – резервуар с отработанным моторным маслом; 2 – насос, 3 – трехходовой кран; 4, 9 – манометры; 5 – мембранные элементы; 6 – мерная колба с очищенным маслом; 7 – запорная арматура; 8 – кран для залива отработанного масла; 10 – электрический тэн; 11 – напорная магистраль; 12 – байпасная магистраль; 13 – вентиль сливной; 14 – линия реагентной промывки

Результаты экспериментов по реагентной промывке приведены на рисунке 6.24.

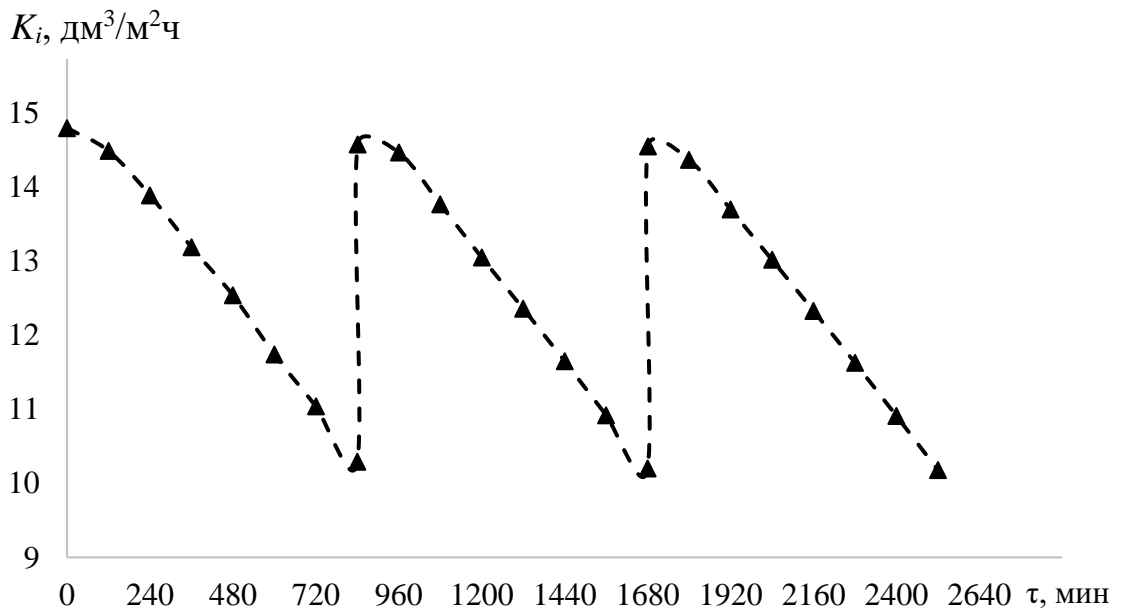


Рисунок 6.24 – Результаты реагентной промывки керамических трубчатых мембран при температуре 293 К, давлении промывки

$$\Delta P_{\text{пром}} = 0,15 \text{ МПа}$$

Результаты по реагентной промывке показывают хорошую эффективность. Удельная производительность восстанавливалась до 98% от первоначального значения. Недостатком данного способа промывки являются затраты на приобретение растворителя, необходимость его утилизации, остановка процесса разделения.

#### Выводы по главе 6

1. В результате проведенного исследования было показано влияние различных коагулянтов на укрупнение частиц загрязнений отработанных масел. Коагулянт реагирует с моюще-диспергирующей присадкой, разрушает коллоидную систему, состоящую из асфальто-смолистых соединений и соответствующей присадки, а также взаимодействует с нафтеновыми, нафтено-парафиновыми и нафтено-ароматическими кислотами.

2. Перед стадией ультрафильтрации отработанных масел необходимо проводить обязательную стадию предварительной подготовки на центробежном сепараторе, что позволит вывести из раствора частицы загрязнений, повышающие вероятность образования осадка. Данная стадия позволит поддерживать проницаемость мембран на постоянном уровне, что приведет к увеличению периодичности технического обслуживания мембранных элементов и уменьшению эксплуатационных затрат.

3. На основании теории фильтрования были обоснованно выбраны материалы полимерных и керамических мембран для ультрафильтрации отработанных масел. Экспериментально доказаны неодинаковый механизм загрязнений мембран из различных материалов.

4. Показана эффективность совмещения процессов озонирования и ультрафильтрации для качественной очистки сточных вод, содержащих водомасляные эмульсии.



5. В результате экспериментов по промывке мембранных элементов сделан вывод о том, что обратная промывка для керамических мембран является наиболее эффективной и будет использоваться при инженерном проектировании ультрафильтрационных аппаратов по разделению водомасляных систем.

## Глава 7. Применение процессов ультрафильтрации для регенерации технических жидкостей

### 7.1 Проектирование узла ультрафильтрационной очистки отработанных моторных масел

#### 7.1.1 Обобщение результатов опытных исследований при проектировании узла

Отработанные моторные масла относятся к самым распространенным видам отходов подвижного состава автотранспорта, строительных и дорожных машин. Российский рынок отработанных масел самый большой в Европе и составляет порядка 2,5 млн. тонн в год. По статистике Федеральной службы по надзору в сфере природопользования официально утилизируется около 40 %, а глубокой переработке подвергается лишь 5 – 15 % [273].

Комплексная очистка отработанных моторных масел представляет собой сложную научную задачу, которая может быть решена только сочетанием традиционных методов очистки с баромембранными. К одному из мембранных способов разделения отработанных масел относится ультрафильтрация, применение которой характеризуется высокой эффективностью.

Основным достоинством применения ультрафильтрации для очистки отработанных масел является то, что процесс разделения происходит без фазовых превращений. Наиболее эффективен процесс ультрафильтрации при обработке отработанных масел с концентрацией растворенных веществ 0,1 до 5 % масс.

Для применения данной технологии очистки потребовалось разработать ряд инновационных решений [203, 305], в основном связанных с наличием в отработанных маслах компонентов, отрицательно влияющих на нормальное функционирование мембран, поиска способов предварительной обработки исходных растворов перед подачей на мембранные аппараты и методов регенерации мембранных элементов от осадков, образующихся в процессе очистки ОМ.

Научно-исследовательские работы, необходимые для выдачи исходных данных, проводились на испытательных стендах, включающих проточную мембранную трубчатую ячейку.

Основными результатами этого этапа работы являлись:

- определение типа мембран для очистки отработанных масел;
- оценка временного изменения проницаемости и селективности мембран;
- оценка улучшения качества фильтрата (пермеата) после коагуляции;
- нахождение способа предварительной обработки ОМ с целью удаления компонентов, отрицательно влияющих на работу мембран.

На основании опытных проверок была выбрана серийно выпускаемая керамическая мембрана марки КУФЭ производства ООО «Керамикфильтр», г. Москва с данными, представленными в таблице 7.1.

Таблица 7.1 – Характеристики керамической мембраны

Материал фильтрующего слоя мембран	Технические характеристики				
	Средний диаметр пор, мкм	Допустимый диапазон, рН	Производительность по дистиллированной воде при $p=0,5\text{МПа}$ , $\text{м}^3/(\text{м}^2\cdot\text{ч})$	Термическая устойчивость не более, °С	Предельное рабочее давление, МПа
Керамика $\text{Al}_2\text{O}_3$	0,1	1-13	1,2	500	0,6 – 0,8
Керамика $\text{Al}_2\text{O}_3$	0,05	1-13	0,8	500	0,6 – 0,8
Керамика $\text{Al}_2\text{O}_3$	0,01	1-13	0,3	500	0,6 – 0,8

Полимерные типы мембран (УФФК, ПВХ, ПСА, МПВХ, ПС) были исключены по соображениям низкой температуры эксплуатации, небольшой долговечности и невозможности восстановления пропускной способности методом обратной промывки.

Оценка временного дрейфа показала, что производительность и селективность мембран незначительно снижалась в течение первого периода

испытаний (от 98 до 93%), в дальнейшем выходила на плато и оставалась постоянной.

При определении степени концентрирования исходного сырья было найдено, что удовлетворительной величиной коэффициента уменьшения его объема следует считать  $K_{yo} = 2,5$ , который рассчитывается по выражению

$$K_{yo} = \frac{V_{исхОМ}}{V_{концОМ}}, \quad (7.1)$$

где  $V_{исхОМ}$  - объем исходного отработанного масла в приемном резервуаре;  
 $V_{концОМ}$  - объем концентрата в приемном резервуаре, образующийся в процессе разделения отработанных масел ультрафильтрацией.

Повышение  $K_{yo}$  приводит увеличению КП и ГП на поверхности разделения и проскоку асфальто-смолистых продуктов старения масел в пермеат.

Результаты анализов, полученные при уменьшения исходного объема ОМ в приемном резервуаре до величины  $K_{yo} = 2,5$  представлены в таблицах 7.2 и 7.3

Таблица 7.2 – Результаты анализа исходного раствора, концентрата и пермеата при  $K_{yo} = 2,5$

Определяемый показатель, единица измерения	Результаты анализа		
	исходное	концентрат	фильтрат
1	2	3	4
Кинематическая вязкость при 100 °С, мм <sup>2</sup> /с	13,32	13,11	11,48
Температура вспышки в открытом тигле, °С	225	223	238
Водородный показатель, рН	7,72	7,83	7,9
Щелочное число в мг/КОН на 1 мг масла	9,02	8,14	0,57
Массовая доля воды, %	следы	отсутствие	отсутствие
Оптическая плотность, см <sup>-1</sup>	234	289	35
Массовая доля механических примесей, %	0,004	0,009	0,0001
Плотность фактическая при 24,5 °С, кг/м <sup>3</sup>	895	895	883

Таблица 7.3 – Содержание металлов в разделяемых маслах

Определяемый показатель, единица измерения	Результаты анализа		
	исходное	концентрат	фильтрат
1	2	3	4
Свинец (Pb), г/т масла, не более	0,472	0,581	0,331
Олово (Sn), г/т масла, не более	0,212	0,281	0,193
Хром (Cr), г/т масла, не более	0,449	0,641	0,247
Молибден (Mo), г/т масла, не более	1,354	1,146	0,860
Никель (Ni), г/т масла, не более	0,366	0,702	0,233
Медь (Cu), г/т масла, не более	2,431	3,408	2,416
Кремний (Si), г/т масла, не более	13,370	5,797	5,249
Железо (Fe), г/т масла, не более	65,905	90,004	45,127
Алюминий (Al), г/т масла, не более	1,210	1,957	0,464

Анализ данных, представленных в таблицах 7.2 и 7.3 показывает эффективность ультрафильтрации отработанных масел. Так оптическая плотность уменьшилась почти в 7 раз. Это значит, что из исходного раствора практически были удалены асфальто-смолистые продукты старения масел. Уменьшения вязкости и понижение щелочного числа говорит об отделении из отработанного масла сработанных вязкостных (загущающих) присадок. Вязкостные присадки — это высокомолекулярные полимеры, имеющие переменную растворимость в масле при разной температуре, благодаря чему они повышают вязкость масла и уменьшают изменение вязкости при изменении температуры. Вязкостные присадки меньше загущают базовое масло при низкой температуре, чем при высокой. В качестве присадок применяют полиизобутилены, полиметакрилаты, сополимеры стирола с диенами, сополимеры олефинов. Кроме этого, вязкостным присадкам придают антиокислительные, диспергирующие или депрессорные свойства.

Последующие этапы лабораторных исследований имели своей целью ресурсные испытания мембранных элементов и определение параметра фильтруемости для выбора способов предочистки отработанных масел от взвешенных частиц и воды. Исследовательские работы проводились на опытной

установке, основным узлом которой являлся мембранный элемент. Мембранный элемент позволял имитировать работу промышленного мембранного модуля, состоящего из одноканальных трубчатых элементов, т.к. тип мембранного элемента, скорости потоков, перепад давления, концентрации примесей и температура ведения процесса в опытной установке были выбраны такие же как в проектируемом ультрафильтрационном узле. Данные опытных исследований легли в основу расчета промышленной схемы узла ультрафильтрационной очистки отработанных масел и определение коэффициентов масштабного перехода не потребовалось.

Для выбора способа предочистки была проведена оценка загрязненности примесями трех типов исходного сырья:

- ОМ после гравитационного осаждения методом естественного отстоя;
- ОМ после коагуляции;
- ОМ после осаждением в поле центробежных сил.

Полученные анализы образцов позволили рекомендовать после предварительного отстоя в специальных резервуарах направлять ОМ на коагуляцию, где производится разрушение пептизационного действия диспергирующих присадок, укрупнение частиц загрязнений, и затем на предочистку методом центробежной сепарации, с целью уменьшения доли взвешенных частиц от 5 до 30 мкм. Как было показано в главе 6 именно такие размеры частиц оказывают наиболее существенное влияние на процесс образования осадка на поверхности мембраны.

Завершающим этапом НИОКР явилось определение рекомендаций по регенерации мембран от загрязнений. Для этого были проведены исследования по двум направлениям. В первом направлении исследовалось влияние различных растворителей на разрушение осадка и отработка режимов промывки. Во втором исследовалось возможность применение регенерации методом обратной промывки пермеатом. Как видно по результатам экспериментов, изложенных в 6 главе наиболее эффективным, и наименее затратным является второй способ.

## 7.1.2 Расчет опытно-промышленной одноступенчатой ультрафильтрационной установки

### 7.1.2.1 Исходные данные

Основные требования, предъявляемые к опытной ультрафильтрационной установке:

- конструкция установки должна обеспечивать безопасность при эксплуатации, должна предусматривать возможность технического обслуживания и ремонта;
- фланцевые и все резьбовые соединения должны обеспечивать герметичность и надежность соединения;
- возможность производить очистку фильтрующих элементов без помощи инструментов методом обратной промывки;
- после обратной промывки должна быть восстановлена заявляемая тонкость фильтрации и начальный перепад давления, действия, которые необходимо предпринять в случае необратимого ухудшения характеристик фильтра, должны быть определены в инструкциях изготовителя;
- укомплектованная система фильтрации должна быть рассчитана на продолжительную работу при максимальной температуре окружающей среды и очищаемой жидкости не более 368 К и кратковременно 388 К;
- при непрерывном и постепенном забивании фильтрующего элемента вплоть до достижения перепада давления, равного 80% от номинального давления, в фильтродержателе не должно быть никаких скачков при повышении давления, а также каких-либо видимых повреждений сменного фильтрующего элемента после его аккуратного снятия и очистки;
- конструкция аппаратов и резервуаров должна обеспечивать возможность легкой и безопасной санитарной обработки;
- конструкция установки должна отвечать требованиям электростатической и искровой безопасности по ГОСТ 12.01.018 [273];

- органы управления установки должны соответствовать ГОСТ 23000 [274];

- степень защиты электрооборудования должна быть не ниже IP 31 по ГОСТ 14254 [275];

- токоведущие части должны быть защищены согласно ГОСТ 12.2.007.0 [276], класс не ниже 1

- электрической схемой должна быть предусмотрена автоматическая защита силовых цепей от токов короткого замыкания и перегрузки;

- электрическая схема должна обеспечивать безопасный и длительный режим эксплуатации исполнительных элементов;

- установка изготавливается из конструктивных материалов, указанных в конструкторской документации, на которые должны быть соответствующие сертификаты;

- все материалы, из которых изготавливается установки должны быть экологически чистыми;

- массогабаритные характеристики:

масса оборудования: 100 - 300 кг;

- габариты Длина x ширина x высота, мм: от 2000x1500x1800.

Исходные количественные параметры ультрафильтрационного узла приведены в таблице 7.4.

Таблица 7.4 - Количественные параметры опытной установки

Название показателей	Значения показателей
1	2
Тонкость фильтрации, мкм	0,01-0,1
Рабочее давление, МПа	0,2-0,6
Скорость очищаемого потока, м/с	5-10
Рабочая температура, К	338-388
Длина трубчатого фильтрующего элемента h, м	0,8
Внутренний диаметр трубчатого фильтрующего элемента $D_{фз}$ , м	0,006
Площадь ультрафильтров:	
- промышленная установка, м <sup>2</sup>	3-10
- опытная установка, м <sup>2</sup>	0,3



1	2
Срок службы керамических фильтров, год	5
Плотность отработанного масла $\rho_{ом}$ , кг/м <sup>3</sup>	895
Плотность чистого масла $\rho_{чм}$ , кг/м <sup>3</sup>	883
Плотность асфальтосмолистых соединений $\rho_{ас}$ , кг/м <sup>3</sup>	1200
Коэффициент кинематической вязкости $\nu \cdot 10^6$ , м <sup>2</sup> /с	6
Содержание асфальтенов, % масс	0,5-1,5
Содержание асфальтенов в фильтрате не более, % масс	0,005

### 7.1.2.2 Выбор мембран

Основным фильтрующим элементом в установке является трубчатый мембранный элемент, который имеет анизотропную структуру, состоящую из крупнопористой подложки и разделяющего тонкопористого слоя. От физико-химических свойств разделяющего слоя зависит качество и производительность фильтрации. Поэтому необходимо сначала сделать правильный выбор материала мембраны.

В таблице 7.5 представлены средние размеры пор керамических мембран, которые планируются к использованию для очистки отработанных масел.

Таблица 7.5 – Характеристики мембран

Тип мембран	Средний размер пор	Средний размер молекулы асфальтосмолистых загрязнений	
	$d_{пор}$ , мкм	$d_{мол}$ , мкм	$d_{мол}/d_{пор}$
КУФЭ-1x50	0,05	0,009	0,18
КМФЭ-1x500	0,5	0,009	0,02
КУФЭ-1x10	0,01	0,009	0,9

Керамическая мембрана марки КУФЭ-1х10 производства ООО «Керамикфильтр» г. Москва имеет лучшие показатели (табл. 7.5).

В соответствии с данными, изложенными в методике расчета (глава 5, раздел 5.2.1) и научно-технической литературе [66] истинная селективность данной мембраны равна  $\varphi_{и} = 0,997$ .

Степень концентрирования определяется по выражению

$$K = C_K / C_H, \quad (7.1)$$

где  $C_K$  – конечная концентрация примесей в разделяемом растворе,

$$C_K = 10 \text{ кг/т};$$

$C_H$  – начальная концентрация примесей в разделяемом растворе,

$$C_H = 1 \text{ кг/т}.$$

$$K = \frac{10}{1} = 10.$$

Тогда средняя концентрация растворённого вещества определится в пермеате по выражению (5.3)

$$\bar{x}_2 = 1 \cdot 10^{-2} \cdot \frac{1 - 10^{-\frac{1-0,997}{0,997}}}{1 - 10^{-\frac{1}{0,997}}} = 0,00007.$$

Полученное значение меньше допустимого

$$\bar{x}_2 = 0,00007 \leq 0,005,$$

поэтому для дальнейших расчётов выбрана мембрана КУФЭ-1х10.

В результате проведенных исследований по механизму образования загрязнений (раздел 6.4) данная мембрана также подходит для использования в проектируемой установке.

### 7.1.2.3 Определение проницаемости мембраны

Удельная производительность для мембраны КУФЭ-1х10 производителем указана для дистиллированной воды. Для определения удельной производительности по моторному маслу было проведено исследование по методике, изложенной в разделе 5.22 и получено регрессионное уравнение

$$V_2 = -0,0256275 + 0,002125 \cdot \Delta P + 0,000684 \cdot \tau + 0,000109 \cdot t, \quad (7.2)$$

$$V_2 = -0,0256275 + 0,002125 \cdot 0,3 + 0,000684 \cdot 1 + 0,000109 \cdot 373 = 0,016 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{ч}.$$

Проницаемость с учетом изменения вязкости по выражению (2.95)

$$J = 0,016 \cdot 860 \cdot \frac{0,995 - \frac{1200}{860} \cdot 0,005}{1200} = 0,011 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{ч}.$$

### 7.1.2.4 Приближенный расчет площади поверхности разделения

Для приближенного расчета площади мембраны необходимо определить требуемую подачу разделяемого потока  $L_n$ .

Подача насоса должна обеспечивать турбулентный режим течения раствора в трубчатом мембранном элементе. Выражение для определения числа Рейнольдса имеет вид [66].

Как видно из результатов, проведенных ранее исследований (таб. 4.7, рис. 4.16) ярко выраженный турбулентный режим течения при температуре выше 373 К наблюдается при скорости потока  $u = 5 - 10$  м/с. При таких высоких скоростях потока необходимо осуществить рециркуляцию раствора, поэтому был выбран периодический ультрафильтрационный процесс.

Произведем расчет опытной установки для производительности насоса по исходному раствору, обеспечивающей скорости потока в мембранном трубчатом элементе 5 м/с и 10 м/с:

$$L_H = u \cdot s_{ncm} \cdot n_{tr} \cdot 3600, \quad (7.3)$$

где  $s_{ncm}$  – площадь поперечного сечения мембранного трубчатого элемента.

$$L_{5H} = 5 \cdot 2,8 \cdot 10^{-5} \cdot 40 \cdot 3600 \approx 20 \text{ м}^3/\text{ч},$$

$$L_{10H} = 10 \cdot 2,8 \cdot 10^{-5} \cdot 40 \cdot 3600 \approx 40 \text{ м}^3/\text{ч}.$$

Расход фильтрата определяется из технического задания по производительности установки  $L_\phi = 0,1 \text{ м}^3/\text{ч}$

Расход концентрата определяется по выражению [66]

$$L_K = L_H - L_\phi. \quad (7.4)$$

$$L_{5K} = 20 - 0,1 = 19,9 \text{ м}^3/\text{ч},$$

$$L_{10K} = 40 - 0,1 = 39,9 \text{ м}^3/\text{ч}.$$

Рабочая поверхность мембраны по выражению (5.17)

$$F_y = \frac{0,1}{0,011} = 9,09 \text{ м}^2.$$

#### 7.1.2.5 Конструирование ультрафильтрационного модуля

Фильтровальный модуль МУФ-1.ОП предназначен для оснащения опытными установками мембранной фильтрации и предназначен для исследования процессов мембранного разделения методами тангенциальной микро- или ультрафильтрации жидких сред.

Фильтрующий модуль МУФ-1.ОП может использоваться в нефтегазовой, медицинской, микробиологической, пищевой и других отраслях промышленности для концентрирования, очистки или разделения жидких сред.

В таблице 7.6 приведены технические характеристики фильтрующего модуля МУФ-1.ОП.

Таблица 7.6-Технические характеристики МУФ-1.ОП

Название показателя	Значение показателя
1	2
Тип модуля (модель)	МУФ-1.ОП
Тип мембраны	Одноканальный мембранный керамический элемент типа КМФЭ-1 (для микрофльтрации) КУФЭ-1 (для ультрафльтрации)
Материал корпуса	Нержавеющая сталь 12Х18Н9Т
Габаритные размеры	
-длина, мм	860
-диаметр корпуса	136
Площадь разделения одного фильтрующего элемента $F_m$ , м <sup>2</sup>	0,015
Давление рабочее, МПа, не более	0,5
Температура рабочей среды, К, не более:	393
РН рабочей среды	1 ... 14
Минимальный расход отделяемой через модуль жидкости, м <sup>3</sup> /час, не более	3.5
Минимальный линейный расход жидкости, отделяемой через канал фильтра (на мембране), м/с, не более	10

Общий вид опытного модуля ультрафльтрационного показан на чертеже МУФ.001 СБ вместе со спецификацией (Приложение А).

Опытный модуль ультрафльтрационный состоит из следующих элементов:

- корпус (спецификация Приложение А);
- две распределительные плиты (спецификация Приложение А);
- две торцевые крышки (спецификация Приложение А);
- прокладки паронитовые (спецификация Приложение А)
- керамические трубчатые фильтрующие элементы;
- кольца уплотнительные.

Корпус состоит из следующих основных частей:

- два торцевых фланца (спецификация Приложение А), с отверстиями для крепления распределительной пластины.

- кожух, (Приложение А).

Фильтрующий элемент располагается в отверстиях распределительной плиты корпусной части ультрафильтрационного модуля. Герметизация элементов осуществляется уплотнительными кольцами.

Распределительная плита крепится к фланцам корпуса винтовыми соединениями. Уплотнение распределительной плиты к корпусу модуля и крышек к плитам выполнено с помощью паронитовых прокладок.

Процесс тангенциальной фильтрации (потока) осуществляется на фильтрующем элементе.

Фильтруемый (разделяемый) поток проходит по внутренним каналам фильтрующего элемента. Часть жидкости под действием трансмембранного давления проходит через селективный слой, нанесенный на внутреннюю поверхность фильтрующего элемента, и направляется в резервуар для хранения рафинированного масла через выход фильтрата из корпуса модуля.

Отложения, образующиеся на поверхности селективного слоя, должны непрерывно промываться потоком разделяемой жидкости, а их средняя линейная скорость должна быть не менее 5 м/с (принцип фильтрации «Crossflow» [70]).

Конкретное значение гидродинамического режима работы модуля зависит от свойств фильтруемой жидкости и уточняется при лабораторных испытаниях процесса.

На основании разработанной эскизной конструкторской документации была изготовлена корпусная часть опытного ультрафильтрационного модуля.

Изготовление модуля осуществлялось на производственных мощностях ООО «Ивмашдеталь» г. Иваново на основании договора № 68/20 оказания услуг от 8 октября 2020 года в соответствии утвержденным техническим заданием от 08 октября 2020 г (Приложение Б).

Фотографии изготовленной корпусной части опытного ультрафильтрационного модуля представлены на рисунке 7.1.



Рисунок 7.1 – Модуль ультрафильтрационный МУФ.001

Технология сборки опытного ультрафильтрационного модуля осуществляется в последовательном выполнении нескольких операций.

Операция 1. Поместить корпус аппарата на горизонтальную поверхность с упором одного из фланцев аппарата своей внутренней (к корпусу аппарата) поверхностью (рис. 7.2).



Рисунок 7.2 - Размещение аппарата для монтажа фильтроэлементов

Операция 2. Вставить в отверстие распределительной плиты фильтрующий элемент. С помощью приспособления (рис. 7.3 а) постепенно вдавить через первую трубную решётку уплотнительное кольцо внутрь корпуса

аппарата. Глубина вдавливания определена длиной приспособления (рис.7.3 б и рис. 7.3 в). При этом уплотнительное кольцо садится на посадочное место.

Примечание: не допускается применение резких усилий.

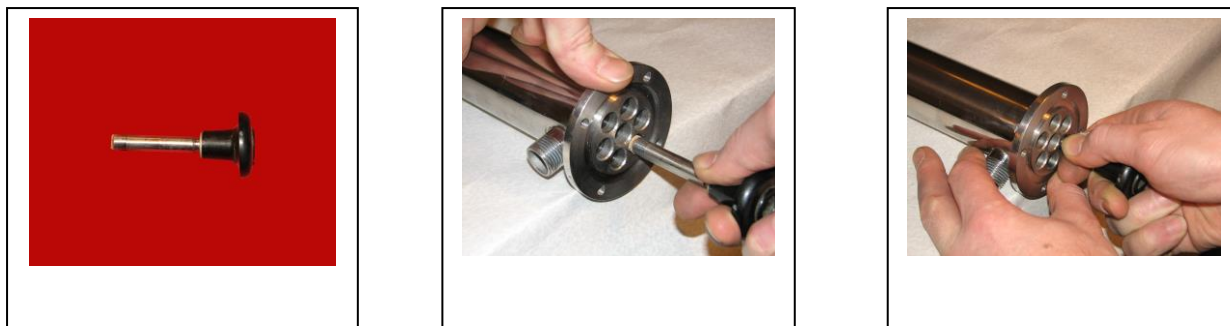


Рисунок 7.3 - Установка уплотнительных колец: а – вид приспособления; б - 1<sup>я</sup> фаза «вдавливания» уплотнительного кольца; в - 2<sup>я</sup> фаза «вдавливания» уплотнительного кольца

Операция 3. Повторить операцию 2 с другой стороны модуля.

Операция 4. Поставить паронитовую прокладку на распределительную решетку.

Операция 5. Установить торцовую крышку на распределительную решетку с одной стороны модуля и закрепить винтами М12 с усилием затяжки 200 Н.

Операция 6. Повторить операцию 5 с другой стороны.

#### 7.1.2.6 Секционирование аппарата

Общее количество фильтрующих элементов в установке определяется по выражению [66]

$$n_y = \frac{F}{F_m} \quad (7.6)$$

$$n_y = \frac{9,09}{0,015} = 606 \text{ шт.}$$



В соответствии с методикой, изложенной в главе 5 для секционирования аппарата необходимо задаться допустимым значением снижения расхода в каждой секции  $q$ . С целью получения наиболее эффективного процесса разделения допустимое значение выбирается в зависимости от степени концентрирования  $K$ , а также зависимости средних расходов в первой и последней секции от показателя  $q$  (рис. 5.5)

$$q = 1,1.$$

Расход фильтрата в одном модуле [66]

$$L_{\phi m} = V_2 \cdot F_y. \quad (7.7)$$

В установке планируется параллельно-последовательное соединение 10 модулей. Одна секция два параллельно соединенных модуля, следующая секция из двух модулей подключается последовательно и т.д. Расход фильтрата в одной секции составит

$$L_{\phi m} = 0,011 \cdot 0,3 \cdot 10 = 0,033 \text{ м}^3/\text{ч}.$$

Число мембранных элементов в первой мембранной секции (5.27)

$$n_1 = \frac{L_H \cdot \left(1 - \frac{1}{q}\right)}{L_{\phi m}} = \frac{20 \cdot \left(1 - \frac{1}{1,1}\right)}{0,033} = 55,3 \approx 55 \text{ ед}.$$

Далее используя выражение (5.28) определяется число мембранных элементов в других секциях

$$n_2 = \frac{55}{1,1} = 50,08 \approx 50 \text{ ед}.$$

Остальные расчеты произведены аналогично и представлены в таблице 7.7.

Таблица 7.7 – Результаты расчета секционирования опытной установки

Номер секции	Рассчитанное количество мембранных элементов в секциях, ед.
1 секция $n_1$	55
2 секция $n_2$	50
3 секция $n_3$	45
4 секция $n_4$	41
5 секция $n_5$	38

### 7.1.2.7 Расчет наблюдаемой селективности

Скорость течения в первом сечении на входе в первую секцию определится (5.34)

$$u_1 = \frac{20}{2,8 \cdot 10^{-5} \cdot 55 \cdot 3600} = 3,6 \text{ м/с.}$$

Критерий Рейнольдса в этом случае

$$Re = \frac{3,6 \cdot 0,006}{6 \cdot 10^{-6}} = 3600.$$

Для второго сечения на выходе из последней секции скорость течения определится (5.36)

$$u_m = \frac{19,9}{2,8 \cdot 10^{-5} \cdot 38 \cdot 3600} = 4,9 \text{ м/с.}$$

Критерий Рейнольдса в этом случае

$$Re = \frac{4,9 \cdot 0,006}{6 \cdot 10^{-6}} = 4900.$$

Как видно из расчета режим течения в первой и последней секции турбулентный, значит при расчете коэффициента массоотдачи необходимо учитывать влияние турбулентной диффузии  $\beta_d$ .

Дальнейшие расчеты произведены по методике, изложенной в разделе 5.2.5 и представлены в таблице 7.8.

Таблица 7.8 – Результаты расчета наблюдаемой селективности

Показатели	Расчетные значения показателей			
	подача насоса $L_{10H} = 20 \text{ м}^3/\text{ч}$		подача насоса $L_{10H} = 40 \text{ м}^3/\text{ч}$	
	Первое сечение	Второе сечение	Первое сечение	Второе сечение
Скорость течения $u$ , м/с	3,6	4,9	7,2	10,41
Критерий Рейнольдса $Re$ в первом сечении	3600	4900	7200	10410
Коэффициент броуновской диффузии $D_{Br}$	$2,2 \cdot 10^{-8}$	$2,2 \cdot 10^{-8}$	$2,2 \cdot 10^{-8}$	$2,2 \cdot 10^{-8}$
Критерий Шмидта $Sc$	270	270	270	270
Критерий Шервуда $Sh$	2616	3104	4143	5463
Коэффициент массоотдачи в слое КП $\beta_l$	$9,5 \cdot 10^{-7}$	$11,4 \cdot 10^{-7}$	$15 \cdot 10^{-7}$	$20 \cdot 10^{-7}$
Коэффициент массоотдачи в турбулентно-диффузионном слое $\beta_d$	$4,9 \cdot 10^{-3}$	$5,4 \cdot 10^{-3}$	$39 \cdot 10^{-3}$	$44 \cdot 10^{-3}$
Обобщенный коэффициент массоотдачи $\beta_{об}$	$9,47 \cdot 10^{-7}$	$11,38 \cdot 10^{-7}$	$14,9 \cdot 10^{-7}$	$19,8 \cdot 10^{-7}$
Коэффициент наблюдаемой селективности $\phi$	0,75	0,87	0,951	0,964
Средний коэффициент наблюдаемой селективности	0,812		0,957	
Разница между наблюдаемой и истинной селективностью, %	18		0,5	

Проверка пригодности выбранных мембран производится по выражению (5.3):

при подаче насоса  $20 \text{ м}^3/\text{ч}$

$$\bar{x}_2 = 1 \cdot 10^{-2} \cdot \frac{1 - 10^{\frac{1-0,812}{0,812}}}{1 - 10^{\frac{1}{-0,812}}} = 0,0043,$$

полученное значение удовлетворяет условию (5.2)

$$\bar{x}_2 = 0,0043 \leq 0,005;$$

при подаче насоса  $40 \text{ м}^3/\text{ч}$

$$\bar{x}_2 = 1 \cdot 10^{-2} \cdot \frac{1 - 10^{\frac{1-0,957}{0,957}}}{1 - 10^{\frac{1}{0,957}}} = 0,001,$$

полученное значение удовлетворяет условию (5.2)

$$\bar{x}_2 = 0,001 \leq 0,005.$$

Расчетные значения наблюдаемой селективности подтверждают, что выбор конструкции аппарата и проведенное секционирование выполнены верно. При этом очевидно влияние скорости потока в трубчатом мембранном элементе на качество процесса разделения. Чем выше скорость потока, тем выше селективность.

#### 7.1.2.8 Расчет гидравлический

Принципиальная гидравлическая схема ультрафильтрационной установки представлена на рисунке 7.4.

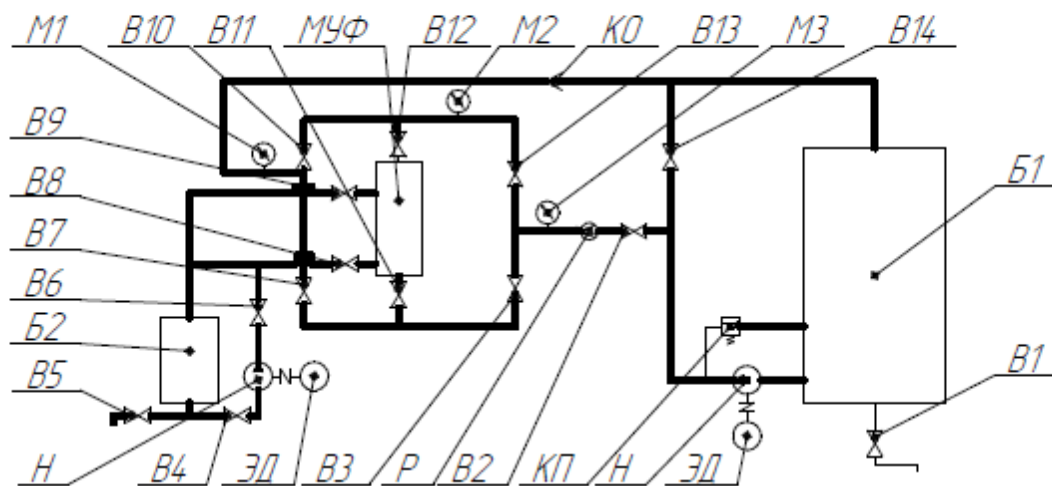


Рисунок 7.4 – Принципиальная гидравлическая схема опытной установки по очистке отработанных масел: Б1 – бак с ОММ; Б2 - бак с фильтратом (пермеатом); Н - насос; ЭД – электродвигатель привода насоса; КП – клапан предохранительный; КО – клапан обратный; МУФ – модуль ультрафильтрационный; М1, М2, М3 – манометры; В1 – В14 – запорно-регулирующие аппаратура

Для регенерации отработанного масла его необходимо залить в бак Б1, где в него добавляется коагулянт (0,5 – 1% водного раствора карбамида) и перемешивается в течение 30 - 40 минут.

В баке Б1 находится электронагреватель, с помощью которого устанавливается рабочая температура разделяемой жидкости.

С помощью насоса Н предварительно обработанное масло подается в байпасную магистраль и при закрытом вентиле В2 и открытом В14 возвращается в резервуар Б1.

Для направления полученного раствора в модуль ультрафильтрации необходимо постепенно открыть вентиль В2 и закрыть вентиль В14. Закрытием вентиля В14 происходит регулировка необходимого рабочего давления. Далее очищаемую жидкость можно направить через модуль ультрафильтрации сверху - вниз или снизу - вверх. Для подачи жидкости сверху - вниз нужно открыть вентили В13, В12, В11, В7 и закрыть вентили В3 и В10. Для подачи жидкости снизу – вверх нужно открыть вентили В3, В10, В11, В12 и закрыть вентили В7 и В13. Изменение направления подачи потоков позволяет осуществлять периодическую промывку мембранных трубчатых элементов. Мембранный модуль МУФ представляет из себя фильтр из параллельно соединенных трубчатых керамических элементов.

Регулировка технологических режимов осуществляется с помощью запорно-регулирующей аппаратуры (рис. 7.4) В2, В3, В7, В8, В10, В13, В14.

В процессе очистки концентрат возвращается в бак Б1, а фильтрат в бак Б2 (рис. 7.4).

Согласно гидравлической схеме, показанной на рисунке 7.4 для участков трубопроводной обвязки, имеет место транзитный расход. Потери давления в этом случае определяются

$$\Delta P_{trub} = (\sum \xi + \lambda_{trub} \cdot \frac{l_{trub}}{d_{trub}}) \cdot \frac{16 \cdot L_H^2}{2 \cdot \pi^2 \cdot d_{trub}^4} \cdot \rho \cdot 10^{-6}, \quad (7.8)$$

где  $\sum \xi$  - сумма коэффициентов местных сопротивлений по длине трубопровода;

$\lambda_{trub}$  - коэффициент потерь на трение;

$l_{trub}$  - длина трубопровода, м;

$d_{trub}$  - диаметр трубопровода, м;

$L_H$  - подача насоса, м<sup>3</sup>/с;

$\rho$  – плотность отработанного масла, кг/ м<sup>3</sup>.

Исходные данные для расчета потерь давления в трубной обвязке приведены в таблицах 7.9 и 7.10.

Таблица 7.9 – Исходные данные для расчета потерь давления в трубопроводах опытной установки

Показатели	Расчетные значения показателей	
	подача насоса $L_{10H} = 20 \text{ м}^3/\text{ч}$	подача насоса $L_{10H} = 40 \text{ м}^3/\text{ч}$
Диаметр трубопровода $d_{trub}$ , м	0,065	0,065
Длина трубопровода $l_{trub}$ , м	10	10
Скорость течения $u_{trub}$ , м/с	1,67	3,35
Критерий Рейнольдса	18091	36183
Коэффициент потерь на трение $\lambda_{trub}$	0,028	0,026

Таблица 7.10 – Значение коэффициента местных сопротивлений  $\xi$  [156]

Название местного сопротивления	Количество местных сопротивлений	Значение коэффициента местных сопротивлений $\xi$
Количество отводов под углом 90 °	6	0,6
Количество тройников	5	1,8
Количество обратных клапанов	1	7
Количество кранов	8	2
Суммарный коэффициент местных сопротивлений $\sum \xi$	-	30,6

Потери давления в трубопроводе при подаче насоса 20 м<sup>3</sup>/ч

$$\Delta P_{trub} = (30,6 + 0,028 \cdot \frac{10}{0,065}) \cdot \frac{16 \cdot 0,005^2}{2 \cdot 3,14^2 \cdot 0,065^4} \cdot 895 \cdot 10^{-6} = 0,03 \text{ МПа.}$$

Потери давления в трубчатых мембранных элементах с учетом отсоса части расхода исходного раствора через поры мембраны рассчитаны по методике, изложенной в разделе 5 и приведены в таблице 7.11.

Потери давления в дренажном слое мембранного элемента рассчитываются по выражению (5.58)

$$\Delta P_d = 150 \cdot 0,002 \cdot \frac{(1 - 0,5)^2}{0,5^3} \cdot \frac{0,016 \cdot 0,0101}{(200 \cdot 10^{-6})^2} + 1,75 \cdot \frac{1 - 0,5}{0,5^3} \cdot \frac{895 \cdot 0,016^2}{200 \cdot 10^{-6}} = 10443,2 \text{ Па} = 0,01 \text{ МПа.}$$

Таблица 7.11 – Расчетные значения потерь давления

Вид потери давления	Расчетные значения показателей, МПа	
	подача насоса $L_{10H} = 20 \text{ м}^3/\text{ч}$	подача насоса $L_{10H} = 40 \text{ м}^3/\text{ч}$
1	2	3
Потери в трубах и арматуре $\Delta P_{trub}$	0,03	0,12
Потери на высоту подъема $\Delta P_h$	0,13	0,13
Потери транзитные в мембранах $\Delta P_a$	0,15	0,23
Потери в дренажном слое мембраны $\Delta P_d$	0,01	0,01
Общие потери давления $\Sigma \Delta P_n$	0,32	0,49
Необходимый перепад давления на мембранах $\Delta P$	0,4	0,4
Давление создаваемое насосом $P_H$	0,72	0,89

В зависимости от требуемых значений рабочего давления, создаваемого насосом  $P_H$  и подачи  $L_H$  выбирают насос.

Потребляемая мощность насосной станции [47]

$$N_H = L_H \cdot P_H, \quad (7.9)$$

$$N_H = 20 \cdot 0,72 = 14,4 \text{ кВт,}$$

$$N_H = 40 \cdot 0,89 = 35,6 \text{ кВт.}$$

### 7.1.2.9 Определение мощности привода насоса

Расчет мощности для выбора погружного электронагревателя производится по методике, изложенной в разделе 5.3.3.

Термическое сопротивление от кожуха резервуара с исходной жидкостью в окружающую среду

$$R_h = \frac{1}{9} = 0,11 \text{ м}^2\text{°C/Вт.}$$

Термическое сопротивление изоляции стенки резервуара с исходной жидкостью

$$R_i = \frac{0,025}{0,06} = 0,416 \text{ м}^2\text{°C/Вт.}$$

Расчет удельных тепловых потерь резервуара на поддержание заданного температурного режима выполняется по формуле (5.88)

$$Q_{\text{ном.уд}} = \frac{90 - 80}{0,416 + 0,11} = 18,97 \text{ Вт/м}^2.$$

Мощность на компенсацию потерь при поддержании заданного температурного режима в резервуаре определяются по уравнению (5.91)

$$N_{\text{ном}} = 18,97 \cdot 2,02 = 38,33 \text{ Вт.}$$

Мощность, необходимая для разогрева заполненного резервуара складывается из мощностей, расходуемых на разогрев корпуса резервуара, теплоизоляции, продукта, а также на компенсацию тепловых потерь резервуара и рассчитывается по выражению (5.92)

$$N_{\text{раз}} = \frac{(0,5 \cdot 25 + 1,85 \cdot 160 + 0,5 \cdot 0,9 \cdot 5) \cdot (90 - 20)}{3600} + 0,038 = 6,4 \text{ кВт.}$$

С учетом коэффициента запаса

$$N_{\text{наг}} = 6,4 \cdot 1,25 = 8 \text{ кВт.}$$



### 7.1.2.10 Разработка конструкции опытно-промышленной ультрафильтрационной установки

Общий вид опытной ультрафильтрационной установки УМУ-1ОП показан на чертеже УМУ-1ОП.000.000 (Приложение В), а на рисунке 7.5 ее фотография.



Рисунок 7.5 – Опытно-промышленная ультрафильтрационная установка:  
1 – Бочка с исходным маслом; 2 – насосная станция; 3 – модуль ультрафильтрационный; 4 – трубная обвязка с управляющей арматурой;  
5 – несущая система

Гидравлическая схема установки представлена на рисунке 7.5.

По результатам НИОКР была подана и получила положительное решение заявка на полезную модель РФ «Устройство для очистки жидкостей» № 2020141402 от 15.12.2020.

### 7.1.3 Испытание опытной установки и отладка технологических режимов

Целью проведения пуско-наладочного испытания (ПНИ) является настройка установленного фильтровального оборудования, выявление недостатков и несоответствий проекту, способных негативно повлиять на параметры использования установки по очистке отработанных масел, а также проверка готовности функционирования системы очистки масел. Акты и Протоколы ПНИ приведены в Приложении Г.

В ПНИ ультрафильтрационной установки входит:

- проверка правильности монтажа арматуры, трубопроводов, ультрафильтров и др.;
- физическая наладка оборудования для очистки масла;
- испытание трубной обвязки установки для очистки масел на герметичность [278], настройка датчиков терморегулирования, щитов управления;
- испытание электрической части установки.

Соответствие заземления и правильной работы систем автоматики и контроля работы установки ПУЭ [279] подтверждается соответствующими протоколами испытаний электроустановки от 18.05.2021 электро-технической лабораторией «Техпром» г. Иваново (свидетельство о регистрации 11.1 - Эл/26-2019).

Монтаж установки производится согласно разработанной конструкторской документации.

Проверку установки на герметичность после монтажа проводилась методом гидравлической опрессовки в проточном режиме с максимальным давлением 0,6 МПа. Контроль утечек - инструментальный (из-за падения давления) и визуальный.

Время удержания давления - 10 минут и более, не допускаются перепады давления, протечки и отпотевания.

Функциональная проверка состоит из проверки герметичности уплотнений модуля в тангенциальном режиме.

Время удержания давления - 10 минут и более. Допустимые перепады давления на входе и выходе из модуля не должны превышать 0,1 – 0,2 МПа, при этом не допускаются протечки и отпотевания.

После проведения ПНИ вынесено решение о внесении изменений в конструкцию установки.

После внесения изменений в конструкцию установки были проведены повторные ПНИ, по результатам которых опытная установка допущена к эксплуатации для отладки технологических режимов работы.

#### 7.1.4 Разработка рекомендаций по эксплуатации и периодичности технического обслуживания установки

##### 7.1.4.1 Порядок работы

Перед пуском установки:

- проверить надежность крепления узлов и соединительной арматуры, насосного агрегата;
- проверить заземление электродвигателя установки, пульта управления;
- закрыть ЗРЭ: В2 (рис. 7.4);
- открыть ЗРЭ В14 (рис. 7.4);
- произвести нагрев разделяемой жидкости до нужной температуры.

Контроль температуры отслеживается автоматически через терморегулятор (на рисунке 7.4 не показан)

Пуск и непрерывная работа установки:

- включить электродвигатель насоса кнопкой «Пуск» на панели управления;
- произвести заполнение всасывающей линии насоса и подачу жидкости через байпасную магистраль через ЗРЭ В14;

открыть полностью ЗРЭ В3, В12, В11, В10 и закрыть ЗРЭ В13, В7 для подачи жидкости снизу – вверх;

- открыть ЗРЭ В13, В12, В11, В7 и закрыть ЗРЭ В3, В10 для подачи жидкости сверху – вниз

- медленно открыть ЗРЭ В2 (рис. 7.4);

- медленно закрывать ЗРЭ В14 до установления необходимого давления на входе в мембранные элементы в соответствии с режимом процесса разделения конкретного рабочего раствора. Контроль давления осуществлять визуально по манометрам М1, М2, М3(рис. 7.4).

Останов установки:

- открыть ЗРЭ В14 (рис. 7.4) полностью;

- закрыть ЗРЭ В2 (рис. 7.4);

- выключить электродвигатель насоса.

Слив концентрата из бака Б1 (рис. 7.4) осуществляется посредством открытия ЗРЭ В1 самотеком.

#### 7.1.4.2 Техническое обслуживание

Обязанности обслуживающего персонала при эксплуатации установки:

- контролировать по манометрам давление на входе в мембранные элементы и после них;

- контролировать уровень жидкости в резервуарах 6 и 8 (рис. 7.4);

- следить за состоянием уплотнений узлов установки, арматуры, измерительных приборов и насоса;

- при останове установки на продолжительное время мембранные элементы заполнить пермеатом и оставлять под наливом;

- периодически производить промывку мембранных фильтрующих элементов установки;

- производить промывку резервуаров от загрязнений 1 раз в месяц;

- по мере загрязнения центробежного сепаратора проводить удаление загрязнений и промывку тарелок и барабана в соответствии с инструкцией завода-изготовителя.

#### 7.1.4.3 Периодическая промывка мембранных фильтрующих элементов

Во время режима фильтрования загрязнения, поступающие с исходным раствором, накапливаются на поверхности мембраны, образуя лимитирующий слой. При снижении производительности мембранных фильтрующих элементов на 25% необходимо производить их обратную промывку.

Жидкость для обратной промывки берется из бака для сбора пермеата и подается в модуль ультрафильтрации с внешней стороны. При это очищаемая жидкость проходит снаружи – внутрь капилляров мембраны (в противоположном направлении по сравнению с режимом фильтрования), удаляя слой загрязнений (рис. 7.6).

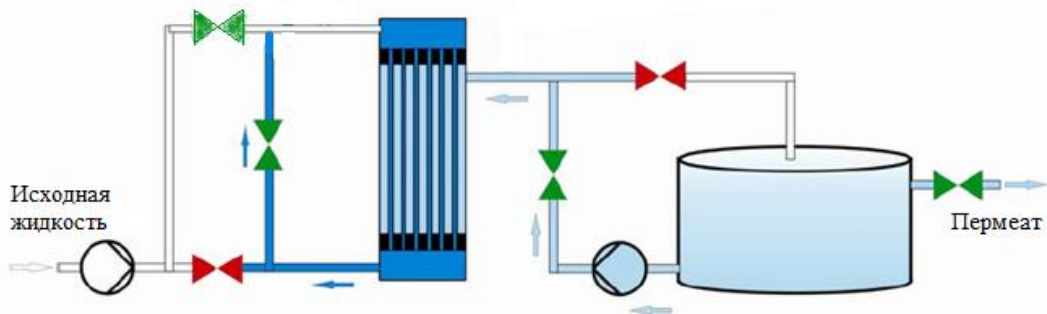


Рисунок 7.6 – Режим обратной промывки

Для обеспечения должной эффективности, расход жидкости при обратной промывке должен превышать расход при фильтровании в 2-3 раза. При этом трубчатые мембранные элементы подвергаются гораздо большей механической нагрузке (по сравнению с режимом фильтрования). Поэтому подача исходной жидкости внутри мембраны должна осуществляться с рабочим давлением 0,2 МПа, а подача очищающей жидкости снаружи-внутри 0,3 – 0,4 МПа. В зависимости от качества исходной жидкости время обратной промывки составляет не более 10 - 30 секунд.

## 7.2 Расчет экономической эффективности ультрафильтрационной очистки отработанных масел

### 7.2.1 Расчет стоимости основных фондов и капитальных затрат по переработке отработанных масел

Стоимость оборудования рассчитывается на основе спецификации, составленной при выборе оборудования, и действующих оптовых цен. Все оборудование стандартное.

Расчет стоимости оборудования приведен в таблице 7.12.

Таблица 7.12 - Прейскурантная стоимость одной единицы оборудования

№ п/п	Наименование оборудования	Коли- чество	Стоимость оборудования, руб.	
			единицы	Общая
1	2	3	4	5
1	Реактор с мешалкой	1	100000	100000
2	Мембранный модуль (30 шт.)	1	1000000	1000000
3	Фильтр	2	2260	4520
4	Эл. нагреватель	2	1500	3000
5	Насос	1	200000	200000
6	Насос обратной промывки	1	17039	17039
7	Вакуумнасос	1	13283	13283
8	Резервуар для нефтепродуктов на 20 м <sup>3</sup>	2	200000	400000
9	Резервуар под нефтешлам на 5 м <sup>3</sup>	1	82700	82700
10	Центробежный сепаратор	1	1000000	1000000
Итого:		13		2820542

Так как основное технологическое оборудование указано достаточно точно, то стоимость неучтенного оборудования примем в размере 10 % от итоговой преysкурaнтной стоимости оборудования.

Транспортные расходы принимаем в размере 10 % от преysкурaнтной стоимости оборудования, включая неучтенное.

Стоимость монтажа оборудования, трубопроводов и спецработ принимаем по 5 %, а стоимость КИП и их монтажа - 10 %.

Таблица 7.13 - Итоговая стоимость оборудования

Наименование расходов	Стоимость руб.	Пояснения
1. Общая стоимость оборудования	2820542	
2. Неучтенное оборудование	282054	10 % от строки 1
3. Итого:	3102596	
4. Транспортные, заготовительные и складские расходы	310259	10 % от строки 3
5. Итого:	3412855	
6. Монтаж оборудования	341285	10 % от строки 5
7. Трубопроводы	170642	5 % от строки 5
8. КИП и их монтаж	341285	10 % от строки 5
9. Спец. работы	341285	10 % от строки 5
Всего:	4607352	

При проектировании цеха в величину капитальных затрат, кроме стоимости основных фондов (здания, сооружения, оборудования, транспортные средства и т. п.), включаются вне объектные затраты (подготовка территории строительства, содержание дирекции строящегося объекта, подготовка кадров и т. п.), которые составляют 5 % от суммы основных фондов и в их стоимость не включаются.

Определение капитальных затрат представляется в таблице 7.14.

Таблица 7.14 – Стоимость основных фондов

Наименование	Стоимость основных фондов, тыс. руб.	Вне объектные затраты тыс. руб.	Капитальные затраты тыс. руб.
Оборудование	4607,352	230,367	4837,719
Количество установок	1		
Итого:	4607,352	230,367	4837,719

Определение баланса времени работы среднесписочного рабочего представлено в таблице 7.15.

Таблица 7.15 - Примерный баланс времени работы одного среднесписочного рабочего в днях (в среднем)

Затраты времени	Значение показателей
Календарное время, дн.	365
Длительность смены, ч	8
Выходные и праздничные дни, дн.	114
Номинальный фонд рабочего времени	251
Планируемые невыходы, дн.	
- отпуск	18
- болезни	7,5
- декретный отпуск	2
- выполнение государственных обязанностей	1
- прочие невыходы по разрешению администрации	0,5
Время работы одного среднесписочного рабочего, дн.	232

Определение числа рабочих. Вначале определяется явочная численность рабочих. Чтобы получить списочное число рабочих, необходимо рассчитать коэффициент перехода от явочного числа к списочному как отношение эффективного времени работы производства к эффективному времени работы одного среднесписочного рабочего. Умножив полученный коэффициент на явочное число, получим списочную численность рабочих.

Разница между списочным и явочным числом составит количество рабочих для подмены и замены планируемых невыходов. Расчет численности рабочих приводится в таблице 7.16.



Таблица 7.16 - Расчет численности рабочих

Наименование профессий	Система оплаты и условия труда	Расчет числа рабочих							
		Тарифный разряд	Число рабочих в смену	Число смен в сутки	Явочное число рабочих	Число дней работы одного рабочего в год	Переходный коэффициент	Заме на невыходов	Списочное число рабочих
Производственные (основные) рабочие:	повременная, норм.	5	2	2	4	232	1.5	1	6
Итого:			2		4				6

Расчет заработной платы рабочих выполнен исходя из того, что зарплата основных производственных рабочих составляет 25000 рублей.

Таким образом имеем 6 человек основных рабочих.

Зарплата основных рабочих составит

$$Z_{OP} = 6 \cdot 25000 \cdot 12 = 1800000 \text{ рублей.}$$

Расчет штата и фонда заработной платы цехового персонала представлен в таблице 7.17.

В состав цехового персонала включаются инженерно - технические работники, служащие и младший обслуживающий персонал.

В соответствии со схемой управления составляется штатное расписание цеха с перечнем всех должностей и указанием числа штатных единиц. В непрерывных производствах при определении штата начальников смен, старших мастеров и мастеров необходимо предусмотреть подмену на выходные дни.

Таблица 7.17 - Расчет штата и фонда заработной платы цехового персонала

Должность	Категория	Количество	Месячный должностной оклад, руб.	Фонд заработной платы в год руб.	Премия, руб.	Годовой фонд заработной платы с премией, руб.
1	2	3	4	5	6	7
Оператор	Служащий	6	25000	1800000	-	1800000
Итого		6	25000	1800000	-	1800000

Расчет потребности в сырье, материалах, топливе и энергии производится на основе норм расхода, установленных в материальном и тепловом балансах процесса переработки отработанных масел (табл. 7.18).

Таблица 7.18 - Определение годовой потребности в сырье, материалах, топливе, энергии

Наименование сырья, материалов, топлива энергии	Единицы измерения	Норма расхода на единицу продукции	Объем производства в год	Всего сырья или материала в год
1		2	3	4
Отработанное масло	т/т	1,2	200	240
Коагулянт	т/т	0,015	200	3
Вода	м <sup>3</sup> /т	0,015	200	3
Фильтр - патроны	шт/т	1	200	200
Мембраны	м <sup>2</sup> /т	0,05	200	10
Электроэнергия	кВт·ч/т	476	200	95200

Планово-заготовительные цены включают кроме оптовой цены затраты на транспортировку всеми видами транспорта от станции отправителя до склада предприятия - потребителя, погрузочно - разгрузочные работы, стоимость тары, прочие заготовительные расходы. Все эти расходы в работе принимаем как транспортные, которые будут составлять 10 % от оптовой цены на сырье, материалы, топливо. Результаты расчетов сведены в таблицу 7.19.

Таблица 7.19 - Расчет планово - заготовительных цен на сырье, материалы, топливо

Наименование сырья, материалов, топлива	Оптовая цена поставщика, руб.	Транспортные расходы (10% от оптовой цены), руб.	Планово-заготовительная цена, руб.
1	3	4	5
Отработанное масло, т	15000	1500	16500
Коагулянт, т	15000	1500	16500
Вода, м <sup>3</sup>	15	-	15
Фильтр – патроны, шт	100	10	110
Мембраны, м <sup>2</sup>	60000	6000	66000
Электроэнергия, кВт·ч	8	0.8	8.8

Расчет годового расхода электроэнергии производился с учетом следующих показателей:

- перечня и количества электрооборудования для технологических целей;
- номинальной паспортной мощности единицы каждого вида электрооборудования;
- эффективного годового фонда времени работы оборудования, снабженного электродвигателями;
- коэффициента спроса, представляющий собой произведение коэффициентов, учитывающих одновременность нагрузки электрооборудования и среднее использование его максимальной мощности, который для электрооборудования, работающего непрерывно в течение суток равен коэффициенту среднего использования максимальной мощности и может быть принят равным  $K_{сп} = 0,9$  [280];
- коэффициента увеличения мощности за счет потерь электроэнергии в электрооборудовании и кабельных сетях,  $K_{ум} = 1,1$  [280].

Расчет годового потребления электроэнергии приведен в таблице 7.20.

Таблица 7.20 – Расчет годового расхода электроэнергии

Наименование силового и технологического электрооборудования	Номинальная паспортная мощность единицы электрооборудования, кВт	Количество единиц электрооборудования	Номинальная мощность всего электрооборудования, кВт	Коэффициент спроса, $K_{сп}$	Коэффициент увеличения мощности, $K_{ум}$	Заявленная мощность электрооборудования, кВт	Эффективный фонд времени работы оборудования, час	Годовой расход электроэнергии, кВт·ч
А Силовое ЭО								
1.Электродвигатель насосной станции 20 м <sup>3</sup> /ч	14,4	1	14,4	0,9	1,1	14,25	4032	57456
2.Электродвигатель насоса обратной промывки 5 м <sup>3</sup> /ч	1,5	1	1,5	0,9	1,1	1,48	4032	5967
Б Технологическое ЭО								
Электронагреватель	8	1	8	0,9	1,1	7,9	4032	31852
			23,9			23,63		95275

Нормы амортизационных отчислений по оборудованию приведены в таблице 7.21.

Таблица 7.21 - Нормы амортизационных отчислений на комплектующие

Наименование оборудования	Стоимость по прейскуранту, руб.	Нормы амортизационных отчислений, %	Сумма амортизационных отчислений, руб.
1	2	3	4
Реактор с мешалкой	100000	6,7	6700
Мембранный модуль	1000000	14,3	143000
Фильтр	4520	14,3	647
Эл. нагреватель	3000	11,1	333
Насос	200000	12,5	25000
Насос дозир.в.	17039	12,5	2130
Вакуумнасос	13283	10,0	1328
Резервуар для нефтепродуктов на 20 м <sup>3</sup>	400000	6,7	26800
Резервуар под нефтешлам на 5 м <sup>3</sup>	82700	6,7	5540
Центробежный сепаратор	1000000	12,5	12500
Итого:	2820542		223978
	C <sub>об</sub>		A

Средневзвешенная норма амортизационных отчислений

$$A_{cp} = (A / C_{об}) \cdot 100\%. \quad (7.10)$$

$$A_{cp} = (223978 / 2820542) \cdot 100 = 7,9\%.$$

Расчет амортизационных отчислений сведен в таблице 7.22.

Таблица 7.22 - Расчет амортизационных отчислений

Наименование	Стоимость основных фондов, тыс. руб.	Нормы амортизационных отчислений, %	Сумма амортизационных отчислений, тыс. руб.
1	2	3	4
Оборудование	4607,352	7,9	363,98

Смета расходов по содержанию и эксплуатации оборудования приведена в таблице 7.23.

Таблица 7.23 - Смета расходов по содержанию и эксплуатации оборудования

Статьи расходов	Сумма, тыс. руб.	Пояснения к расчету
1	2	3
1. Содержание и расходы по эксплуатации оборудования, аппаратуры и транспорта а) зарплата рабочих по уходу и надзору за оборудованием б) отчисления на социальное страхование	-	
в) смазочные и обтирочные материалы, мелкие запчасти и др.	460,73	10 % от стоимости оборудования
2. Амортизация производственного оборудования, аппаратуры и транспортных средств	363,98	из таблицы 10
3. Прочие расходы (внутризаводское перемещение грузов, возмещение износа малоценных и быстроизнашивающихся инструментов, приспособлений и пр.)	9,6	10 % от суммы расходов по ст. 1 - 2
Всего по смете:	834,31	

Смета цеховых расчетов приведена в таблице 7.24.

Таблица 7.24 - Смета цеховых расходов

Статьи расхода	Сумма, тыс. руб.	Пояснения к расчету
1	2	3
1. Заработная плата цехового персонала	1800,0	из таблицы 7.17 гр. 5
2. Отчисления на социальное страхование	543,6	30,2 % из таблицы 7.17 гр.7
3. Расходы по охране труда	450,0	25 % от зарплаты всех рабочих
Итого по ст. 1 - 3:	2988,0	
4. Прочие расходы (износ малоценного и быстроизнашивающегося инвентаря, расходы по испытаниям, опытам и пр.)	279,4	10 % от суммы по ст. 1 - 3
Всего по смете:	3073,0	

Проектная калькуляционная единица выпуска готового продукта приведена в таблице 7.25. Калькуляционная единица рассчитывалась из условия годового выпуска готовой продукции в размере 200 т.

Таблица 7.25 - Проектная калькуляция себестоимости регенерации ОММ

Статьи калькуляции	Единица измерения	Планово загот. Цена тыс. руб	Затраты на годовой выпуск		Себестоимость единицы продукции	
			Количество	Сумма, тыс. руб.	Норма расхода	Сумма, руб.
1	2	3	4	5	6	7
1. Сырье и материалы						
а) Отработанное масло	т	16,500 0	240	3960,0	1,200	<b>19800,0</b>
б) Коагулянт	т	16,500 0	75	1237,5	0,015	<b>247,5</b>
в) Фильтры	шт	0,0100	240	24,0	1,000	<b>100,0</b>
г) Мембраны	м <sup>2</sup>	60000	6	360,0	0,05	<b>3000,0</b>
2. Полуфабрикаты собственного производства	Отсутствуют	-	-	-	-	-
Итого:						<b>23147,5</b>
3. Вспомогательные материалы	Отдельно не выделены					
4. Топливо на технологические нужды	Отсутствует	-	-	-	-	-
5. Энергия на технологические цели						
а) пар	Гкал	-	-	-	-	-
б) вода	м <sup>3</sup>	0.015	75	1,125	0,015	<b>0,225</b>
в) электроэнергия	кВт·ч	8.8	95275	838,40	476,000	<b>4188,800</b>
Итого энергия:						<b>4189,025</b>
6. Заработная плата (основная и доп.) производственных рабочих				1800		<b>9000</b>

Продолжение таблицы 7.25

1	2	3	4	5	6	7
7. Отчисления на социальное страхование				543,6		<b>2718,0</b>
8. Расходы на охрану труда		-	-	450,0	-	<b>2250,0</b>
9. Расходы по содержанию и эксплуатации оборудования				834,31		<b>4171,0</b>
10. Износ приспособлений целевого назначения и пр. спец. расходы	Отсутствуют	-	-	-	-	-
11. Прочие цеховые расходы				298,8		<b>1494,0</b>
<b>Итого цеховая себестоимость ед. готовой продукции</b>	<b>руб./т</b>					<b>46970</b>

### 7.2.2 Экономический эффект от внедрения проекта

Доходной частью бюджета организации являются продажи очищенного масла в виде базового сырья и определяется по выражению [281]

$$D = C_{BC} \cdot M_{BC}, \quad (7.11)$$

где  $C_{CB}$  – оптовая цена продажи очищенного масла,  $C_{CB} = 80000$  руб./т.

$$D = 80000 \cdot 200 = 16000000 \text{ руб.}$$

Затраты составят

$$Z = 5581,5 + 1,1 + 838,4 + 748,8 + 834,3 + 2343,6 + 3200 = 13547,7 \text{ тыс. руб.}$$

Прибыль от реализации проекта за год определяется по формуле [281]



$$\Pi = Д - З, \quad (7.12)$$

$$\Pi = 16000 - 13547,7 = 2452,3 \text{ тыс. руб.}$$

Рентабельность проекта определяется из выражения [281]

$$R = \frac{\Pi}{З} \cdot 100\%. \quad (7.13)$$

Рентабельность предприятия от выполненных работ равна

$$R = \frac{2452,3}{13547,7} \cdot 100 = 18 \text{ \%}.$$

Чистая прибыль определяется по формуле [281]

$$\text{ЧП} = \Pi - \frac{\text{НП}}{100} \cdot \Pi, \quad (7.14)$$

где  $\text{НП}$  – действующая ставка налога на прибыль,  $\text{НП} = 20\%$  [281].

Чистая прибыль равна

$$\text{ЧП} = 2452,3 - \frac{20}{100} \cdot 2452,3 = 1961,84 \text{ тыс. руб.}$$

Годовой экономический эффект характеризует реальную экономию (прибыль), которая может быть получена в результате реализации проекта учитывает капитальные затраты [281]

$$\mathcal{E}_{\text{год}} = \text{ЧП} - E_n \cdot KB, \quad (7.15)$$

где  $E_n$  – коэффициент сравнительной экономической эффективности,

$$E_n = 0,15 \text{ [281];}$$

$KB$  – капитальные вложения,  $KB = 4837719$  руб. (табл. 7.14)

Годовой экономический эффект составит

$$\mathcal{E}_{\text{год}} = 1961,84 - 0,15 \cdot 4837,719 = 1236,18 \text{ тыс. руб.}$$

Срок окупаемости капиталовложений определяется по формуле []

$$T = \frac{KB}{\text{ЧП}}, \quad (7.16)$$

$$T = \frac{4837,719}{1961,84} = 2,46 \text{ год.}$$

Технико-экономические показатели проекта приведены в таблице 7.26.

Таблица 7.26 - Технико-экономические показатели проекта

Показатель	Величина показателя
1	2
1. Годовой объем переработки ОММ, т	200,0
2. Количество рабочих постов, ед.	1,0
3. Количество работающих, чел.	6,0
4. Доход, тыс. руб.	16000,0
5. Текущие затраты, тыс. руб.	13547,7
5.1 Затраты на эксплуатацию и ремонт, тыс. руб.	834,3
5.2 Затраты на электроэнергию, тыс. руб.	838,4
5.3 Цеховые затраты, тыс. руб.	748,8
5.4 Затраты на воду, руб.	1,1
5.5 Затраты на сырье и материалы, тыс. руб.	5581,5
5.6 Затраты на заработную плату, тыс. руб.	2343,6
5.7 Затраты на маркетинг и рекламу, тыс. руб.	3200,0
6. Капитальные вложения, тыс. руб.	4837,7
7. Годовая экономия, тыс. руб.	1238,2
8. Срок окупаемости, год	2,5

На основании рассчитанных технико-экономических данных построен график безубыточности проекта, который представлен на рисунке 7.7.

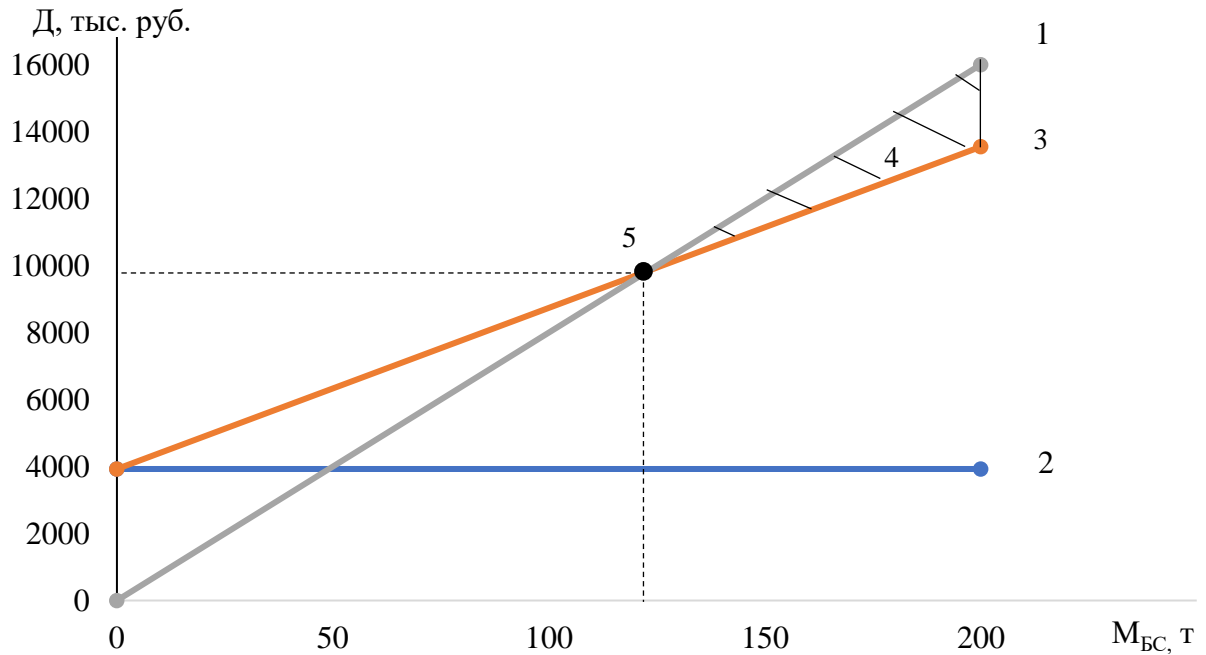


Рисунок 7.7- График безубыточности:  
 1 - валовый доход; 2 - постоянные расходы; 3- текущие расходы;  
 4 – прибыль; 5 – точка безубыточности

Точка безубыточности проекта соответствует массе регенерированного отработанного масла в 125 тонн (рис. 7.7).

На основании проведенных ПНИ и расчета экономического эффекта было принято решение о внедрении опытной установки на производственной базе ООО «Ультрапор», что подтверждается Актом внедрения (Приложение Е)

### 7.3 Практическое использование продуктов разделения отработанных масел

#### 7.3.1 Практическое применение очищенных масел

##### 7.3.1.1 Патентный обзор

В результате очистки отработанных масел получается базовое сырье, которое можно использовать для производства различных нефтепродуктов. Одним из возможных таких продуктов является пластичная смазка. Пластичная смазка занимает промежуточное положение между жидкими и твердыми смазочными материалами. Слои пластичной смазки устраняют непосредственный контакт рабочих поверхностей деталей технических систем, что положительно отражается на их работоспособности. Наиболее эффективны такие смазки в узлах трения, работающих при высоких контактных нагрузках, при частом изменении направления движения, а также в открытых и негерметизированных механических соединениях.

В состав пластичных смазок входят три компонента: минеральное масло, загуститель и добавки [282]. Добавки в свою очередь подразделяются на присадки, наполнители и модификаторы структуры.

Присадки повышают химическую стабильность, защитные и смазочные свойства. Выбор присадок при изготовлении смазок выполняют с учетом их назначения. Наполнители являются твердыми частицами (графит или дисульфид молибдена), улучшающими антифрикционные уплотнительные свойства и применяются в пластичных смазках для нефтяной арматуры или тяжелонагруженных механизмов.

Для получения пластичных смазок можно применять ранее использованные или регенерируемые компоненты. Так, например, известна пластичная смазка [283] изготовленная путем смешивания загущенного агента и отработанного моторного масла, причем загущающий агент, имеющий размер частиц не более 1 мкм получен методом ферритизации из отходов

гальванических производств, а соотношение загустителя и масла составляет 40:60 %. Недостатком полученной пластичной смазки является ограниченность ее применения, т.к. отработанное масло содержит загрязненные примеси, что снижает качество смазочного материала.

Известна пластичная смазка [284], включающая такие компоненты в процентном соотношении по массе: глубокоочищенное отработанное индустриальное масло – 50...60 %; синтетическую жирную кислоту – 28...30 %; известь – 2...3 %; противоизносную присадку ДФ-11 – 4...5 %; антифрикционную добавку в виде мелкодисперсного графита марки ГС – 10...12 %.

В этом патенте глубокая очистка масел осуществляется с помощью щелочи и опилок, которые адсорбируют загрязнения и способствуют их осаждению. Однако, не поясняется, как отделяются загрязненные опилки из полученной смеси. Возможна ситуация, когда опилки с загрязнениями будут находиться во взвешенном состоянии и очистка будет неполной. Такие смазки обладают уплотняющими свойствами. К тому же надо учесть, что пластичные смазки с 10 % содержанием графита наиболее эффективны в узлах тихоходных механизмов [285], поэтому их использование также ограничено.

Выборочный ассортимент пластичных смазок для автотранспорта приведенный в таблице 6.6 в литературном источнике [286] отразил, что наиболее универсальной является пластичная смазка УНИОЛ-1. Близкая по своему технологическому изготовлению УНИОЛ-2 изготавливается на базе нефтяного остаточного компонента – дизельного масла, комплексного кальциевого мыла, синтетической жирной кислоты (СЖК) и уксусной кислоты с использованием антиокислительной присадки ГОСТ 23258 -78 [287].

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому результату, является пластичная смазка [288], которая содержит в процентном соотношении: СЖК и/или отработанное пальмовое масло – 3,4...18,5, отработанное растительное масло – 2,1...7,5, отработанное минеральное масло

30...35, известь – 6,6...13,9, уксусную кислоту – 3,4...4,8, присадку – 0,02...5,0, остальное - свежее минеральное масло.

Технология приготовления смазки основана на последовательной подаче в варочный аппарат перемешанные: известь, отработанное минеральное масло и отработанное растительное масло. Потом добавляют СЖК и свежее минеральное масло, затем вливают уксусную кислоту, производят омыление, термообработку, вводят присадку и далее охлаждают, после чего затаривают с помощью роторно-пульсационного аппарата. Недостатком прототипа является невысокое качество пластичной смазки, поскольку в отработанном минеральном масле могут содержаться механические, органические примеси и вода, а для получения работоспособного состояния смазки добавляется в достаточно большом объеме свежее минеральное масло.

#### 7.3.1.2 Разработка технологии изготовления пластинчатых смазочных материалов

В результате проведенного НИОКР по договору [3642ГС1/60673](#) от 06.08.2020 с ФГБУ «Фонд содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере» был получен прототип пластичной смазки на основе регенерированного отработанного масла [305]. Прототип пластичной смазки изготовлен с использованием следующих компонентов: стеарат кальция, присадки, глицерина и фосфорной кислоты. Технический результат привел к повышению качества полученного вещества, поскольку в составе содержится антифрикционная присадка с восстанавливающим эффектом, глицерин и фосфорная кислота, которые взаимодействуя с поверхностью трения создают на ней глицерофосфаты, глицераты, антипирены. Эти вещества положительно влияют на трущиеся поверхности смазываемых деталей, что значительно увеличивает их надежность - эффект безызносности [289]. А также в улучшении экологии за счет утилизации отходов,

загрязняющих окружающую среду, и удешевлении себестоимости смазки за счет низкой стоимости базового сырья в виде регенерированного отработанного минерального масла.

Для решения поставленной задачи повышения качества смазки УНИОЛ предлагается следующий способ ее приготовления:

- 1) в варочной аппарат заливается в заданных объемах регенерированное минеральное масло, стеарат кальция и фосфорная кислота;
- 2) осуществляется интенсивное перемешивание этих компонентов;
- 3) при последующем нагревании происходит процесс омыления, по окончании которого полученный состав охлаждают;
- 4) в процессе охлаждения добавляется глицерин и присадка «Ресурс-Next» с последующим перемешиванием, после чего выполняется опорожнение варочного аппарата с последующим затариванием готовой продукции.

Пример получения:

В варочный аппарат загружают регенерированное минеральное масло – (70...75) %, стеарат кальция – (10...12) %, и фосфорную кислоту -10 %, после чего включают перемешивающее и нагревательное устройства.

Процесс омыления ведут при температуре близкой к 100 °С в течении 1,5-2 часов. Полноту омыления контролируют по содержанию свободной щелочи в отбираемых пробах. После получения положительного анализа в пластичный материал добавляют глицерин – 5 %, присадку «Ресурс-Next» - (3...5) % и возобновляют процесс перемешивания на 15-20 минут при отключенном нагревательном устройстве.

Фотография полученной смазки представлена на рисунке 7.8.



Рисунок 7.8 – Прототип пластичной смазки

Анализы качественных показателей полученной смазки с целью возможности использования полученного прототипа в качестве смазки проводились на базе ООО Межкафедральная лаборатория «Качество» ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет». По результатам приемочно-сдаточных испытаний в соответствии с утвержденной Программой испытаний (Приложение Д) оформлен Протокол №23/2021 от 25.06.2021 (Приложение Ж), в котором сделан вывод о соответствии, полученного прототипа показателям смазки УНИОЛ-2 по ГОСТ 23510-79 [287].

На рецептуру и способ получения пластичной смазки подана заявка на изобретение, на которую получено уведомление о регистрации № 2021120348 от 09.07.2021.

### 7.3.2 Утилизация отходов переработки отработанных масел

Баромембранный процесс при тонкости фильтрации 0,01 мкм позволяет отделить от отработанных масел смолисто-асфальтовые вещества (САВ), асфальтовые кислоты и их ангидриды, а также большую часть металлов содержащихся в присадках. Кроме этого, в процессе коагуляции продуктов



старения масла не используется такой сильный окислитель, как серная кислота.

Поэтому в разработанной технологии смесь отделяемых веществ представляет из себя ценный остаточный продукт – гудрон (рис. 7.9).



Рисунок 7.9 – Фотография смеси остаточных веществ после регенерации отработанного масла

Гудрон применяется во многих отраслях промышленности. Он является незаменимым компонентом в производстве строительного и дорожного битума, разновидностей нефтяного углерода, природных депрессаторов для изоляции трубопроводов [290]. Однако все эти области применения САВ не учитывают их специфических особенностей, разнообразных и ценных свойств.

Асфальтеновые концентраты повышают термоокислительную стабильность эпоксидных композиций [291]. Асфальтиты являются ускорителями при химическом отверждении эпоксидных смол и термическом эпоксидно-новолачных смол. По-видимому, природными каталитическими

системами, ускоряющими процесс отверждения, являются металлсодержащие комплексы, так как увеличение содержания металлов от 0,052 до 0,155% приводит к ускорению отверждения в 2 раза. При 15 % добавке асфальтитов в фенопласты увеличиваются теплостойкость, ударная вязкость и улучшаются диэлектрические свойства последних.

Асфальтены могут быть использованы в производстве цемента для улучшения его свойств [292, 293].

Асфальтиты, благодаря значительной величине удельной поверхности [294], радиационной стойкости и низкой цене, оказались удачными наполнителями для некоторых полимерных материалов. В связи с развитием ядерной энергетики полимерные материалы начали широко применяться для сооружений, работающих в зоне активности (детали оборудования, изоляция, клеи). В последнем случае полимеры имеют практически монопольное применение. С использованием асфальтитов была получена клеевая композиция, которая до весьма высокой дозы  $8 \cdot 10^7$  Гр не меняет адгезионной прочности к бетону и металлу [294]. В качестве основы клея был использован новый материал под названием альтин [295]. Клей имеет и то преимущество, что может наноситься на мокрую поверхность и отверждаться в интервале от  $-20$  до  $50$  °С.

При наполнении асфальтитом резиновых смесей получены более эластичные резины, чем при наполнении сажей. Установлено, что добавка нативных асфальтенов (4—6%) к полиэтилентерефталату увеличивает его прочность на удар в 2 раза [296].

В работе [296] было показано, что асфальтиты можно использовать для пропитки абразивных материалов шлифовальных кругов на керамической связке. Эффективность применения пропитки состоит в том, что при шлифовании на металле образуется пленка из асфальтита, благодаря которой создаются благоприятные условия шлифования: уменьшается шероховатость поверхности изделия, а также снижается трение, что приводит к увеличению

производительности процесса шлифования и создает значительный экономический эффект.

Асфальтиты являются отличными материалами для тепло-гидроизоляции паро- и трубопроводов (при бесканальном исполнении) [296]. Возможность их применения для этих целей основывается на хороших теплоизоляционных свойствах, а также на малой смачиваемости водой (угол смачиваемости асфальтитов в зависимости от месторождения составляет 115—119°).

Асфальтеновые концентраты могут быть использованы в качестве антифрикционных наполнителей для смазочных композиций вместо графита. Например, была предложена рецептура смазки для горячей обработки цветных металлов, состоящая из триполифосфата, воды, стабилизатора и асфальтенового концентрата 3—15 %. Применение последнего привело к повышению стабильности водной суспензии, снижению усилий прессования и повышению качества поверхности металлических изделий [296].

САВ обладают высокой экстракционной активностью, особенно в отношении редких, цветных и благородных металлов [297].

Компаунды на основе смолисто-асфальтеновых веществ. Асфальтит входит в состав битумных и битумно-пековых пластиков [298]. Битумно-асфальтеновые пластики используют для изготовления аккумуляторных баков (автомобильных — в сочетании с другими пластмассами, например винилпластом, из которого изготавливают внутреннюю часть бака) и различных деталей электро- и радиоаппаратуры.

Асбопеколит применяют для изготовления листовых материалов и труб, не подвергающихся при эксплуатации сколько-нибудь значительным механическим нагрузкам. Битумно-асфальтеновые лаки [299] используют для покрытия металлов, хранящихся на складе, и для защиты подводной части морских судов; маломасляные — для изготовления атмосферостойкой алюминиевой краски по металлу; масляные «средней жирности» и «жирные»

— для электроизоляционных покрытий, покрытий аккумуляторных ящиков с целью защиты их от серной кислоты.

В связи с развитием производства синтетических полимеров потребление и ассортимент битумно-асфальтовых пластиков, лаков и асфальто-пексовых материалов значительно сократился, что объясняется их сравнительно низкой температурой размягчения (около 70°C) и низкой механической прочностью [299]. Изделия с такими покрытиями имеют толстые стенки, значительный объем и относительно большой вес [299]. Однако все эти материалы обладают хорошей кислото- и щелочестойкостью, малым водо-поглощением и относятся к категории наиболее дешевых материалов. Поэтому в ряде областей (автомобилестроение, радиопромышленность, электромоторостроение) их используют [299]. Положительным свойством асфальто-битумных пластиков является их атмосферостойкость. Так, после выдерживания в течение года в атмосферных условиях или дистиллированной воде, или при нагревании в течение 160 ч при 65 °C они не изменяют своей массы, твердости, прочности при изгибе.

Получены асфальто-полимерные пластики, которые по диэлектрическим свойствам в 20—40 раз превосходят асфальтиты, приближаясь к чистым полимерам, которые используются для высокочастотной техники [296].

Большинство продуктов, полученных в результате химических превращений САВ, в настоящее время являются ионитами почти всех классов и адсорбентами [290, 296, 299], которые можно широко использовать для различных целей (рис. 7.10).

Из асфальтитов получают асфальто-битумные сплавы (сплав АБ), которые используются в качестве основы для покрытий по дереву, металлу, для дорожных покрытий специального назначения [299], в качестве связующих при брикетировании углей [299]. Брикетты обладают достаточной прочностью и хорошими теплотехническими свойствами — в топке горят с малым выделением копоти и сгорают до полного озоления [299]. Потери тепла составляют 1,8—2,7 %, к. п. д. топки 83—85 %. Соединения ванадия и никеля,

а также азот-, кислород- и серосодержащие соединения, находящиеся в асфальтитах, являются катализаторами горения. Продукты химических превращений смолисто-асфальтеновых веществ.



Рисунок 7.10 – Область использования САВ и продуктов их химических превращений

В настоящее время развитие лабораторной и промышленной техники поставило задачу синтеза порошковых ионитов для производства мембран, формованных изделий широкого профиля, а также самостоятельного их применения в виде порошков или суспензий [300]. Наиболее важное применение порошковые иониты могут найти в новом методе водоподготовки для ТЭЦ, названном Паудекс-методом [301]. Этот метод дает возможность применить фильтры намывного типа и обладает рядом неоспоримых достоинств перед ионитовыми колоннами.

Намывные фильтры применяются в атомной энергетике [302]. Все порошковые иониты из асфальтовых концентратов имеют более высокие динамические и кинетические характеристики, чем у промышленных ионитов, они отличаются также большей скоростью ионообмена [303].

Для фосфорнокислотных и сильноосновных полная обменная емкость (ПОЕ) реализуется за 2—2,5 ч, для слабоосновных, имеющих большое значение ПОЕ — за 8—12 ч. Для сравнения: у анионита АН-2Ф ПОЕ устанавливается за 60—300 ч контакта с раствором, для АН-1 при ПОЕ, равной 4,2 мэкв/г — через 720 мин достигается СОЕ 0,26 мэкв/г.

Порошковые иониты, диспергированные в битумах, могут служить адгезионными добавками. На их основе можно получать формованные (профильные) иониты или пороиониты. Для этой цели хлорметилированные асфальтиты смешивались с уротропином и подвергались прессованию при 120—150 °С и 5 МПа. Полученные хлорметилированные формованные изделия затем аминируют или фосфорилируют. Характерной особенностью ионитов, полученных на основе САВ, является их более высокая, чем у промышленных ионитов термическая, термогидролитическая, а также радиационная стойкость [302 - 304].

Поэтому они могут быть использованы для поглощения, концентрирования и захоронения радиоактивных отходов [304]. Они имеют то преимущество, что в отработанном виде их можно спрессовать (2—4 МПа), при этом они уменьшают свой объем в 2—2,3 раза. После выдержки спрессованных брусков для снижения активности их можно сжечь, а для поглощения отходящих газов использовать адсорбенты, полученные на основе асфальтитов и продуктов их модификации [290, 296, 299]. Такое совместное применение ионитов и адсорбентов позволит комплексно решить важную экологическую проблему и обеспечить безопасную эксплуатацию ядерных реакторов.

На основе асфальтитов получено несколько серий новых механически прочных адсорбентов, по многим показателям превосходящих

промышленные. Они могут быть использованы в качестве катализаторов и их носителей, молекулярных сит, рекуперационных и осветляющих углей, а также газовых углей, применяемых для тонкой очистки и разделения плохо сорбируемых газов [299].

Углеродные адсорбенты, полученные на основе продуктов полукоксования асфальтитов, оказались эффективными иммуносорбентами [299]. Они имеют наиболее высокое содержание мезопор и необходимое количество транспортных пор, что дает возможность удерживать на их поверхности до 50—80 % белка, т. е. они являются наиболее перспективными носителями иммунных сывороток.

Адсорбенты, полученные из сополимеров асфальтитов обладают повышенной сорбционной емкостью к благородным газам и их можно использовать в качестве газовых углей общего назначения, а также в сорбционных установках по очистке воздуха, сдуваемого с рабочих контуров ядерных энергетических установок [299].

Гранулированные углеродные адсорбенты из полукокса асфальтита рекомендованы для предварительной очистки воды от механических примесей [299]. При облучении асфальтита в смеси с дивинилбензолом (ДВБ) был получен продукт, который может быть использован в качестве абляционного материала в высокотемпературной технике, а также для радиационной защиты. Материал обладает малой плотностью, малой скоростью эрозии, значительной радиационной стойкостью и инертностью к металлической поверхности [299].

Привитые сополимеры акрилонитрила к асфальтиту могут служить промежуточными продуктами для получения катионитов и адсорбентов [299]. Эпоксидированные асфальтиты являются сополигомерами для эпоксидных смол, и их совместным отверждением получается сополиконденсат, сочетающий повышенную теплостойкость и высокие прочностные показатели. Эпоксидированные асфальтиты одновременно являются ускорителями отверждения эпоксидных смол [299]. Бензолрастворимые и

водонерастворимые кислоты, полученные при окислении САВ кислородом воздуха, рекомендованы в качестве адгезионных присадок к дорожным битумам [299]. Они обладают свойствами и анион- и катионактивных присадок. Для улучшения адгезии битумов к наполнителям и повышения водоустойчивости рекомендована обработка битумов малеиновым ангидридом и сульфидирование соединениями SO<sub>3</sub>-триметиламина и SO<sub>3</sub>-пиридина с последующей их реакцией с оксидами кальция и магния [299].

На основе продуктов окисления САВ получена гидрофобная кислотная эмульсия для обработки нефтегазоносных пластов [299]. Эмульсия отличается повышенной жизнеспособностью (15,6 ч), проницаемостью и термостойкостью (до 150 °С). Возможность использования САВ в качестве эмульгаторов при извлечении битума из битуминозных песков непосредственно в месте добычи была показана также в работе [299].

Асфальтены были подвергнуты окислению или озонированию, затем сульфированы или сульфометилированы. Кроме того, асфальтены обрабатывали диазотированной п-сульфаниловой кислотой для введения фенилсульфоксильной группы. Авторы установили, что продукты, содержащие сульфогруппы, в несколько раз более активны при добыче битума, чем продукты, содержащие только кислородные группы. Хлорметилированные смолисто-асфальтеновые вещества являются эффективными вулканизирующими агентами для бессерной вулканизации каучуков [299]. Наибольшей вулканизирующей активностью характеризуются вулканизаты, полученные с применением хлорметилированных асфальтитов, обладающие более высокими показателями сопротивления тепловому старению [299]. Хлорметилированные асфальтиты могут быть использованы и в качестве отвердителей для поликонденсационных мономеров и полимеров. Например, они нашли применение в качестве отвердителя альтинов. При этом они увеличивают теплостойкость последних [299]. Продукты взаимодействия САВ с фосфазенами рекомендованы как негорючие покрытия высокого качества [299]. Хлорированные асфальтены рекомендованы в качестве



связующих для получения плит, изоляционных щитов, стальных перегородок, труб, кровельных материалов. Хлорированные асфальтены применяют для получения эпоксидных компаундов, из которых изготавливают клеи, слоистые пластики, литевые и формовочные композиции [299]. Химические превращения САВ позволили получить ряд ранее неизвестных органических соединений с весьма ценными свойствами.

Анализ возможного применения САВ говорит о актуальности решения задачи — разработке научных основ безостаточного использования как нефти, так и продуктов ее переработки за счет вовлечения нового вида нефтяного сырья — смолисто-асфальтовых веществ, создании комплексной схемы получения и использования синтезированных новых практически важных продуктов с дальнейшим внедрением их в практику. Многие из синтезированных продуктов могут быть легко получены в промышленных условиях на действующих производствах с изменением параметров процесса. Так, при получении ионитов на действующих установках можно достичь увеличения выпуска продукции за счет большей интенсивности процесса с меньшими на 25—35 % затратами на производство. Все перечисленные области использования САВ и продуктов их превращений появились в последние 15 – 30 лет. Дальнейшее изучение этих веществ безусловно будет способствовать нахождению еще очень многих продуктов, необходимых промышленности. Потенциальные возможности САВ еще далеко не исчерпаны.

#### 7.4 Выводы по главе 7

1. На основании анализа различных процессов по очистке водомасляных систем были разработаны ряд инновационных решений, в основном связанных с наличием в отработанных маслах компонентов, отрицательно влияющих на нормальное функционирование мембран. Предложены способы предварительной обработки исходных растворов перед

подачей на мембранные аппараты и методы регенерации мембранных элементов от осадков, образующихся в процессе очистки ОМ.

2. Целесообразность опытно-промышленного применения баромембранной установки обусловлена необходимостью приобретения всестороннего опыта длительной эксплуатации и проверки выполненных оценок для установок этого типа. В результате будет обеспечена прочная основа для дальнейшего широкого распространения предлагаемых технологических процессов.

3. В результате расчетов разработана конструкция ультрафильтрационного модуля и баромембранной установки в целом, проведено ее секционирование, показано влияние гидродинамического режима на эффективность разделения и компоновку.

4. Расчет экономической эффективности показал, что при капитальных вложениях в размере 4837,7 тыс. руб. проект способен окупиться через 2,5 года, что является очень хорошим показателем. Таким образом, данная технология является конкурентоспособной на рынке оборудования по очистке водомасляных систем.

5. В результате проведенной НИОКР было показано, что разрабатываемая технология является малоотходной. В результате регенерации отработанных масел возможно получать базовое сырье для производства пластичных смазочных материалов, а из отходов ценные углеродосодержащие продукты для различных отраслей промышленности.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Проведенный анализ литературных источников показал, что к настоящему времени накоплен обширный объем научных данных о баромембранных процессах разделения жидкостей для подготовки и очистки сточных вод промышленных предприятий: установлены и исследованы принципиальные схемы массопереноса через полупроницаемые перегородки - мембраны; хорошо изучены и даны математические описания процессов обратного осмоса и ультрафильтрации водных растворов солей в полуволоконных и плоскорамных аппаратах; создана методика расчета подобных аппаратов на основе параметра переноса и энергии гидратации, эмпирических корреляций, уравнений конвективной диффузии и массопереноса. Однако методы математического моделирования на основе законов массопереноса при исследовании процессов ультрафильтрации вязких водомасляных систем еще недостаточно широко применяются на практике, хотя их преимущества очевидны. Мало изученными остаются физико-химические процессы в пограничном слое мембраны «жидкость - твердое тело» являющимися нестационарными по своей сути.

2. Обоснован общий методологический подход к изучению процессов по регенерации водомасляных систем ультрафильтрацией, который базируется на решении феноменологических дифференциальных уравнений массопереноса в пограничных и диффузионных слоях, образующихся у поверхности мембран в сочетании с использованием дополнительных теоретических моделей и расчётных методов, разработка которых нашла отражение в решаемой проблеме настоящей диссертационной работы.

3. Предложенная методология устанавливает связь между параметрами, которые влияют на процесс ультрафильтрации и позволяют управлять им в зависимости от вида и состава исходной водомасляной системы, конструкции аппарата, площади поверхности разделения, параметров режима фильтрации,

величины температуры разделяемой среды, скорости течения и перепада давления, а также показателями и характеристиками, которые позволяют оценивать результаты этой обработки (динамика изменения концентрации примесей в концентрате и пермеате, потери давления и проницаемости, стоимость технологического оборудования и себестоимость технологического процесса). Это позволяет исследовать закономерности и характеристики процессов ультрафильтрации водомасляных систем с использованием средств компьютерного моделирования, выполнять расчёт устройств для очистки таких систем, режимов их работы, а также выполнять теоретическими методами исследования и сравнительные оценки этих установок.

4. Разработана математическая модель массопереноса в процессах ультрафильтрации водомасляных систем на уровне феноменологических уравнений, базирующаяся на записи краевой задачи нестационарности перепада давления, величина которого распределена по координате по произвольному закону, учитывающая физические свойства жидкой среды и коэффициент удельной проницаемости мембранного элемента.

5. Разработана математическая модель массопереноса в процессах ультрафильтрации водомасляных систем на уровне феноменологических уравнений, базирующаяся на записи краевой задачи нестационарной массопередачи, учитывающая внутреннюю диффузию и внешнюю массоотдачу через полупроницаемую перегородку.

6. Разработанные математические модели и расчётные методики, входящие в состав предложенной методологии, базируются на анализе и обобщении обширных сведений литературных источников, отражают протекающие в пограничных слоях физико-химические процессы и учитывают влияние большинства технических и технологических факторов, что открывает широкие возможности для проведения научных исследований и разработок средствами вычислительной техники, существенно сокращая объёмы длительных и дорогостоящих экспериментальных исследований.

7. Выполненные эксперименты в лабораторных и производственных условиях позволили проверить адекватность общего методологического подхода и предложенных математических моделей, а также подтвердили возможность и целесообразность использования баромембранных процессов при очистке водомасляных систем, содержащие высокомолекулярные углеводородные соединения нефти. Одновременно выявлен ряд преимуществ применения ультрафильтрации по сравнению с традиционными методами очистки отработанных масел. Например, отсутствуют выбросы опасных газов в атмосферу, небольшие габаритные размеры и мобильность аппаратов, низкая стоимость оборудования, вследствие использования комплектующих отечественного производства.

8. Экспериментальное подтверждение предложенных в работе методологии, математических моделей и расчётных методик позволило выполнить теоретическое исследование параметров и характеристик оборудования и процесса ультрафильтрации на основе керамических трубчатых мембран. Результаты этих исследований совместно с результатами экспериментов позволяют сформулировать ряд общих (независимо от конструкции обрабатываемого изделия и условий обработки) практических рекомендаций: обязательно применения подготовительных операций отстаивание, коагуляция, центробежная сепарация; обязательное соблюдение технологических режимов разделения: скорость разделяемого потока 5 – 10 м/с; температура 343 – 363 К; перепад давления 0,2 – 0,5 МПа; целесообразность применения периодического режима с циркуляцией исходного раствора через питающий резервуар и поддержания коэффициента уменьшения объема на уровне 2,5; обязательно проведение регенерации мембран обратной промывкой при падении производительности на 15 – 20%. Выполненные теоретические и экспериментальные исследования обеспечивают основу для разработки промышленных установок такого назначения.

9. Разработана методика проведения исследований и экспериментальная установка для исследования кинетики и динамики массопереноса через мембрану, защищенная патентом на полезную модель РФ. В ходе теоретических и экспериментальных исследований установлены значения коэффициентов массопередачи и массоотдачи для процессов ультрафильтрации ВМС.

10. Лабораторные и производственные эксперименты позволили провести обоснованный выбор и испытание отечественных мембран для разделения водомасляных систем в зависимости от увеличения сопротивления осадка на поверхности мембраны от времени ведения процесса разделения и влияния определяющих факторов на долговечность мембран и основные характеристики баромембранного разделения, концентрирования и очистки вязких гетерогенных систем. Результаты исследований подтверждают ресурс керамических мембран при условии соблюдения технологических режимов до 5 лет.

11. Лабораторные и производственные эксперименты продемонстрировали высокую надёжность, удобство и целесообразность практического применения для разделения водомасляных систем процессов ультрафильтрации с использованием полимерных и керамических мембран с размером пор 0,05 – 0,01 мкм. Обобщение полученного опыта и расчётные оценки показывают, что существует возможность создания установок с производительностью от 10 до 20  $\text{дм}^3/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$  для очистки практически любых вязких сильнозагрязнённых водомасляных систем с использованием унифицированных ультрафильтрационных трубчатых модулей.

12. На основе комплекса теоретических и экспериментальных исследований массообмена на полупроницаемых поверхностях с отбором массы разработаны ресурсосберегающие технологические схемы установок регенерации рабочих жидкостей на основе отработанных масел. Установка регенерации отработанных моторных масел, разработанная на основе

использования трубчатых ультрафильтрационных мембран, запатентована и внедрена в ООО «Ультрапор».

## Список сокращений и условных обозначений

- $J_i$  - скорость передачи  $i$  компонента,  $\text{кг}/\text{м}^2 \cdot \text{с}$ ;
- $dc_i/dx_i$  - градиент концентрации  $i$  компонента;
- $D_i$  - коэффициент диффузии, является мерой подвижности отдельных молекул,  $\text{см}^2/\text{с}$ ;
- $K$  - коэффициент потока, отражающий свойство пористой среды,  $\text{м}^3/\text{м}^2$ ;
- $dp/dx$  - градиент давления в пористой среде,  $\text{Па}/\text{м}$ ;
- $\mu_i$  - коэффициент динамической вязкости компонента  $i$  в среде,  $\text{Па} \cdot \text{с}$ ;
- $n_p$  - количество пор;
- $r$  - радиус поры,  $\text{м}$ .
- $K'$  - константа Козени-Кармана, зависящая от формы пор и их извилистости;
- $S_0$  - удельная поверхность разделения;
- $k$  - суммарный коэффициент массопереноса;
- $c_{ib}$  - концентрация  $i$  компонента в основном потоке;
- $c_{ip}$  - концентрация  $i$  компонента в пермеате;
- $k_{bl}$  - коэффициент массопереноса через пограничный слой;
- $c_{i0}$  - концентрация  $i$  компонента на границе разделения поток/мембрана;
- $k_m$  - коэффициент массопереноса через мембрану.
- $R_\Sigma$  - суммарное сопротивление массопереносу,  $\text{м}^{-1}$ ;
- $R_{bl}$  - сопротивление массопереносу в пограничном слое,  $\text{м}^{-1}$ ;
- $R_m$  - сопротивление массопереносу в мембране,  $\text{м}^{-1}$ ;
- $Q$  - скорость жидкости через мембранный модуль,  $\text{м}/\text{с}$ ;
- $h$  - высота питающего канала,  $\text{м}$ ;
- $D$  - коэффициент диффузии растворенного вещества,  $\text{м}^2/\text{с}$ ;
- $T$  - температура питающего раствора,  $\text{К}$ ;
- $J_V$  - объемный поток в пограничном слое, создаваемым потоком пермеата через мембрану,  $\text{м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{с}$ ;



$x$  - координата перпендикулярная к поверхности мембраны, м;

$J_{Vmax}$  - поток пермеата, соответствующий выходу на плато;

$a_1$  и  $b_1$  - параметры аппроксимации, которые зависят от физико-химических свойств очищаемой жидкости и технологических параметров установки;

$Q_0$  - расход жидкости на входе в мембранный модуль, м<sup>3</sup>/с

$\rho$  - плотность жидкости кг/м<sup>3</sup>;

$g$  - ускорение свободного падения м/с<sup>2</sup>;

$b_{щ}$  - ширина щели плоско-рамного аппарата, м;

$l$  - длина мембранного канала, м;

$\Pi_{\phi}$  - параметр характеризует фильтрационные свойства мембран, отношение проницаемости мембраны к ее толщине;

$J_k, J_p$  - безразмерные объемные скорости потока соответственно в сбросном потоке и в потоке пермеата;

$s$  - безразмерная площадь разделения;

$p$  - безразмерное изменение давления вдоль трубчатого модуля;

$\pi'_f$  - осмотическое давление, записанное в безразмерном виде;

$\phi$  - селективность мембраны;

$c_k$  и  $c_p$  - безразмерные значения концентраций растворителя соответственно в сбросном потоке концентрата и пермеата;

$C_b, C_p, C_k$  - концентрации асфальто-смолистых примесей соответственно на входе в мембранный модуль, в пермеате и на выходе в концентрате;

$q_b, q_p, q_k$  - объемный поток соответственно разделяемой жидкости в трубке, пермеата и концентрата;

$P_H, P_p, P_k$  - давление на входе в мембранный модуль и на выходе в пермеате и концентрате соответственно;

$\pi_f$  - осмотическое давление, МПа;

$R$  - газовая постоянная, л·атм/(моль·К);

$C_{Ак}$  - концентрация растворенного вещества в сбросном потоке;

$C_{Ap}$  – концентрация растворенного вещества в пермеате;

$r$  – радиус трубчатого элемента, м;

$n_{tr}$  – число трубчатых элементов в модуле, ед;

$G$  – удельная проницаемость мембраны,  $\frac{M^3}{M^2 \cdot c}$ ;

$Q_{пер}$  – объем пермеата, м<sup>3</sup>

$A_p$  – параметр, отражающий величину потери давления вдоль канала мембраны в безразмерном виде;

$K_f$  – удельная проницаемость мембраны (коэффициент фильтрации),  $\frac{M^3}{M^2 \cdot c \cdot Pa}$ ;

$t_i$  – время одного интервала, с;

$t_{п}$  – время процесса разделения, с;

$n_{\delta}$  – число временных интервалов;

$\sigma$  – скорость образования осадка, м/с;

$S_{\delta}$  – толщина диффузионного слоя, м;

$u$  – скорость потока в напорном канале, м/с;

$u, \bar{w}$  – средние скорости движения потоков в напорном и дренажном каналах, м/с;

$P$  – давление разделяемого раствора, Па;

$V$  – поперечная составляющая скорости движения потока в напорном канале м/с;

$C$  – концентрация раствора кг/м<sup>3</sup>;

$h$  – высота дренажного канала, м;

$b_2$  – безразмерный коэффициент аппроксимации;

$k$  – безразмерный коэффициент, учитывающий отношение толщины вязкого слоя осадка  $\delta$  и диффузионного слоя  $\Delta$  по длине мембранного модуля,

$a_2, b_2$  – коэффициенты аппроксимации уравнения профиля скорости  $u(\eta)$  и концентрации  $C(\eta)$ ;

$C_e$  - приведенная концентрация растворенного вещества в конце участка;

$V(y_0)$  - амплитуда скорости пульсаций среды;

$u^*$  - динамическая скорость трения на стенке, м/с;

$\nu$  - кинематическая вязкость среды, м<sup>2</sup>/с;

$T_E$  - период пульсаций среды ( $T_E = 1/\omega$ );

$T^+$  - безразмерный период энергоёмких пульсаций среды;

$A$  - коэффициент,  $A \sim 0,02$  [151];

$y^+$  - безразмерная координата,  $y^+ = \frac{u^* y}{\nu}$ ;

$R^+$  - безразмерный радиус канала;

$f$  - частота турбулентных пульсаций среды, с-1;

$C_f$  - коэффициент гидравлического трения канала,  $C_f = f(Re)$ ;

$\kappa_3$  - эквивалентная абсолютная шероховатость,  $\kappa_3 = 1,4$  [159];

$\overline{\alpha_0}$  - коэффициент учитывающий профиль скорости на входе,  $\overline{\alpha_0} = -17$  для параболического профиля,  $\overline{\alpha_0} = -33$  - косинусоидального профиля [159]

$\alpha_0$  - коэффициент, учитывающий изменение скорости потока по длине канала;

$Re_0$  - число Рейнольдса в начале трубчатого канала;

$u_0$  - средняя скорость потока в начальном ( $x = 0$ ) сечении трубчатого канала;

$u_k$  - средняя скорость потока в конечном сечении ( $x = l$ ) трубчатого канала;

$u_p$  - средняя скорость оттока жидкости,  $W_p = 0,07 - 0,1$  м/с;

$\varepsilon$  - пористость мембраны;

$u$  - средняя скорость потока в трубчатом канале;

$N_0$  - эмпирический коэффициент зависящий от пористости поверхности и скорости оттока жидкости.

$B$  - эмпирический коэффициент, зависящий от изменения коэффициента сопротивления трения при оттоке жидкости через стенки канала [159];

$c$  – средняя по поперечному сечению концентрация частиц, кг/м<sup>3</sup>;

$D_{\text{Бр}}$  – коэффициент броуновской диффузии, м<sup>2</sup>/с;

$j^*$  – безразмерная плотность потока частиц;

$\omega_E$  – угловая частота турбулентных низкочастотных пульсаций энергоемких вихрей, с<sup>-1</sup>;

$\tau_p$  – время релаксации, с;

$\omega_E \tau_p$  – индекс инерционности;

$\nu_T$  – коэффициент турбулентной вязкости, м<sup>2</sup>/с;

$T$  – абсолютная температура среды, °К;

$K_B$  – константа Больцмана,  $K_B = 1,380\ 649 \cdot 10^{-23}$  Дж·К<sup>-1</sup> ;

$\delta_1$  – толщина вязкого подслоя ГП, м;

$\delta$  – толщина турбулентного пограничного слоя, м;

$f_0, f_m$  – коэффициенты трения для гладкой пластины и шероховатой, соответственно;

$\eta_i$  – интенсивность осаждения частиц за счет  $i$ - го механизма;

$c_H, c_K$  – начальная и конечная концентрация частиц, кг/м<sup>3</sup>;

$d_э$  – эквивалентный диаметр канала, м;

$d_{cp}$  – средний диаметр пор мембраны, м;

$\delta_m$  – длина капилляра мембраны, м;

$Sh$  – критерий подобия Шервуда;

$Sc$  – критерий подобия Шмидта;

## Список литературы

1. Артемьев, А. Б., Бойков, Д. В., Григорьев, М. А. и др. // Химия и технология топлив и масел. - 1993. - № 5. - С. 11 – 13.
2. Шашкин, П. И. Регенерация отработанных нефтяных масел / П. И. Шашкин, И. В. Брай. - М.: Химия, 1970. - 304 с.
3. Итинская, Н.И. Экономное использование нефтепродуктов [Текст] / Итинская Н. И., Кузнецов Н. А., Быстрицкая А. П. - М.: Колос. - 1984. - 175с.
4. Топливо, смазочные материалы и технические жидкости [Текст]: учебное пособие / Т.К. Уразгалиев, В.В. Остриков, В.П. Коваленко Р.Б. Ширванов, С.А. Нагорнов, В.Д. Прохоренков, А.Н. Зазуля, А.П. Уханов, К.У. Сафаров, С.А. Булавин, С.В. Стребков; под общей редакцией Уразгалеева Т.К., Острикова В.В. -Уральск: Зап.-Казахст. аграр.-техн. ун.- т им. Жангир хана, 2011. - 402 с.
5. Изменение качества масла и долговечность автомобильных двигателей [Текст]: монография / А. И. Соколов. - Томск: Том. ун-т, 1976. - 120 с. : ил.
6. Коваленко, В. П. Загрязнение и очистка нефтяных масел [Текст] / В. П. Коваленко. – М.: Химия, 1978.- 304 с.
7. Топливо, смазочные материалы и технические жидкости [Текст]: учебное пособие / В.В. Остриков, А.П. Уханов, К.У. Сафаров, С. А. Нагорнов, О.А. Клейменов, В. Д. Прохоренков. - Ульяновск, 2009. — 575.с
8. Топливо, смазочные материалы и технические жидкости [Текст]: учебное пособие / В.В. Остриков, С.А. Нагорнов, О.А. Клейменов, В.Д. Прохоренков, И.М. Курочкин, А.О. Хренников, Д.В. Доровских. - Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн ун-та, 2008. - 304 с.
9. Григорьев, М.А. Качество моторного масла и надёжность двигателей [Текст] / М.А. Григорьев, Б.М. Бунаков, В.А. Долецкий. - М.: Издательство стандартов, 1981. - 232 с.

10. Leslie, R. Rudnick. Synthetics, Mineral Oils, and Bio-Based Lubricants: Chemistry and Technology [Текст] Second Edition. 2013. - 445 p.
11. Непогодъев, А.В. Присадки к маслам [Текст] / Непогодъев А.В. - М.: 1966, С. 202- 209.
12. Leslie R. Rudnick. Lubricant additives: chemistry and applications[Текст] . -2nd. ed. 2008. - 778 p.
- 13.Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. Ассортимент и применение [Текст]: Справочник / Под редакцией В.М. Школьников. - М.: Химия, 1989, 596 с.
14. Применение топлива, смазочных материалов и технических жидкостей в агропромышленном комплексе [Текст]: учебное пособие / С. В. Стребков, В. В. Стрельцов. - Белгород: БГСХА, 1999. - 404 с.
15. Остриков, В. В. Смазочные материалы и контроль их качества в АПК [Текст] / Остриков В. В., Клейменов О. А., Баутин В. М. — М.: Росинформатех, 2003.- 172 с.
16. Ховах, М. М. Исследование процесса сажеобразования при сгорании дизельных топлив [Текст]: дис. ... канд. техн. наук.-М., 1975, - 177 с.
17. ГОСТ 20684-75. Масла моторные отработанные. Метод определения нерастворимых осадков [Текст]. Введен 1976 - 7 - 01 - М.: ИПК Издательство стандартов, 1986. - 3.с.
18. Сбор. Науч. Труд.: ГОСНИТИ. - Ховах М.С., изнашивание поршневых колец дизельного двигателя в зависимости от концентрации присадки и содержания серы в топливе [Текст] / Ховах, М.С., Архипов В.С. - 1969. - 287 с.
19. Пат. 2354432 Россия, МПК В01D17/04. Установка для разделения жидких высокодисперсных систем / Б. Г. Стахов, С. Ф. Налимов, Е. В. Тузова ; заявитель и патентообладатель: Стахов Борис Григорьевич (RU), Налимов Сергей Федорович (RU), Тузова Елена Варфаломеевна (RU) - № 2007142060/15; заявл. 13.11.07; опубл. 10.05.09, Бюл. № 31.- 6 с.: ил.
20. Stewart, R. M., Theodore W. Selby. The Relationship Between Engine Oil Viscosity and Engine Performance [Текст] / Stewart R. M., Theodore W. Selby A.S.

-М: International. 1977, 108 p

21. Непогодьеv, А.В. Исследование процессов загрязнения масла в турбо-поршневых двигателях [Текст]: дис. ... канд. техн. наук. - Коломна 1965. - 215 с.

22. Основные физико-химические свойства смазочных материалов : Учеб. пособие [Текст] / В. А. Иванов, М. П. Лябин, С. М. Москвичев; М-во образования Рос. Федерации. Волгоград, гос. техн. ун-т. - Волгоград: Политехник, 2001. -20с.

23. Лышко, Г. П. Топливо и смазочные материалы [Текст] : Учебное пособие для студентов по спец. "Механизация сел. хоз-ва" и "Сел. хоз-во" / Г. П. Лышко. - М.: Агропромиздат, 1985. - 336 с.

24. Федеральный закон РФ от 25 ноября 1994 года N 49-ФЗ. О ратификации Базельской конвенции о контроле за трансграничной перевозкой опасных отходов и их удалением Электронный ресурс. Режим доступа: docs.cntd.ru/document/9009548. Дата обращения 13.02.2021

25. Комарова, Л.Ф. Очистка сточных вод в различных отраслях промышленности: учебное пособие / Л. Ф. Комарова, М. А. Полетаева. – Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 2006. – 60 с.

26. Водный кодекс Российской Федерации: федеральный закон от 03.06.2006 № 74 – ФЗ // Собрание законодательства РФ. – 2006. – № 23. – Ст. 2381

27. Еналдиев, А.Ф., Голик В. И. Загрязнение гидросферы промышленным комплексом // ГИАБ. 2004. №3. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/zagryaznenie-gidrosfery-promyshlennym-kompleksom> (дата обращения: 13.02.2021).

28. Маслобоев, В.А. Долговременный опыт мониторинга промышленных загрязнений // Вестник Кольского научного центра РАН. 2009. №1. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/dolgovremennyyu-opyt-monitoringa-promyshlennyh-zagryazneniy> (дата обращения: 13.02.2021).

29. Воронов, Ю.В., Яковлев, С.В. Водоотведение и очистка сточных вод. Учебник для вузов. - М.: Изд-во АСВ, 2006. -704 с.

30. Bechhold, H., Kolloidstudien mit der Filtrationsmethode, *Z. Physik Chem.* **60**, 257 (1907).
31. Elford, W.J., Principles Governing the Preparation of Membranes Having Graded Porosities. The Properties of 'Gradocol' Membranes as Ultrafilters, *Trans. Faraday Soc.* **33**, 1094 (1937).
32. Zsigmondy, R. and Bachmann, W., Ueber Neue Filter, *Z. Anorg. Chem.* **103**, 119 (1918).
33. Ferry, J.D. Ultrafilter Membranes and Ultrafiltration, *Chem. Rev.* **18**, 373 (1936).
34. Baker, R.W.. Membrane Technology and Applications. John Wiley & Sons, Ltd, 535 (2004). ISBN: 0-470-85445-6.
35. Loeb, S. and Sourirajan, S., Sea Water Demineralization by Means of an Osmotic Membrane, in *Saline Water Conversion—II, Advances in Chemistry Series Number 28*, American Chemical Society, Washington, DC, pp. 117–132 (1963).
36. Kolf, W.J. and Berk, H.T. The Artificial Kidney: A Dialyzer with Great Area, *Acta Med Scand.* **117**, 121 (1944).
37. Henis, J.M.S. and Tripodi, M.K., A Novel Approach to Gas Separation Using Composite Hollow Fiber Membranes, *Sep. Sci. Technol.* **15**, 1059 (1980).
38. Goldsmith, R.L., DeFilippo, R.P., Hossain, S. and Timmins, R.S., Industrial Ultrafiltration, in *Membrane Processes in Industry and Biomedicine*, M. Bier (ed.), Plenum Press, New York, pp. 267–300 (1971).
39. Baker, R.W. and Strathmann, H. Ultrafiltration of Macromolecular Solutions with High-Flux Membranes, *J. Appl. Polym. Sci.* **14**, 1197 (1970).
40. Eykamp, W. Microfiltration and Ultrafiltration, in *Membrane Separation Technology: Principles and Applications*, R.D. Noble and S.A. Stern (eds), Elsevier Science, Amsterdam, pp. 1–40 (1995).
41. Breslau, B.R., Larsen, P.H., Milnes, B.A. and Waugh, S.L. The Application of Ultrafiltration Technology in the Food Processing Industry, *The 1988 Sixth Annual Membrane Technology/Planning Conference*, Cambridge, MA (November, 1988).



42. Cheryan, M. and Alvarez, F.R. Food and Beverage Industry Applications, in *Membrane Separation Technology: Principles and Applications*, R.D. Noble and S.A. Stern (eds), Elsevier Science, Amsterdam, pp. 415–460 (1995).

43. Breslau, B.R. and Buckley, R.G. The Ultrafiltration of ‘Whitewater’, An Application Whose Time Has Come!, *The 1992 Tenth Annual Membrane Technology/Separations Planning Conference*, Newton, MA (October, 1992).

44. Осадчий, Ю.П., Блиничев, В.Н. Опыт использования мембранной очистки сточных вод в текстильной промышленности // Технология текстильной промышленности.- Иваново: Изд-во Ивановская гос. текстиль. академ., 1992.- №7. С. 87-92.

45. Структурные и проницаемые характеристики ацетат целлюлозных проницаемых мембран при очистке промышленных стоков гальванических производств./С.И. Лазарев, К.В. Шестаков, А.А. Левин// Химическая технология. - 2018. - Т19, №2 – С.74-80

46. Первов, А. Г. Решение проблем сброса сточных вод автономных промышленных объектов // Водоснабжение и санитарная техника. 2011. № 11. С. 15–24.

47. Ультрафильтрация флотированной сыворотки. [Текст]/ К.К. Полянский, С.А. Титов, Д.С. Сайко, А.С. Шахов - Молочная промышленность , 2011, №5, с.62-63.

48. Maubois, J.L., Mocquot, G. and Vassal, L. Preparation of Cheese Using Ultrafiltration, US Patent 4,205,080 (1980).

49. Sourirajan, S. *Reverse Osmosis*, Academic Press, New York (1970).

50. Yasuda, H. and Peterlin, A. Diffusive and Bulk Flow Transport in Polymers, *J. Appl. Polym. Sci.* **17**, 433 (1973).

51. Meares, P. On the Mechanism of Desalination by Reversed Osmotic Flow Through Cellulose Acetate Membrane, *Eur. Polym. J.* **2**, 241 (1966).

52. Paul, D.R. and Ebra-Lima, O.M. Pressure-induced Diffusion of Organic Liquids Through Highly Swollen Polymer Membranes, *J. Appl. Polym. Sci.* **14**, 2201 (1970).

53. Paul, D.R. Diffusive Transport in Swollen Polymer Membranes, in *Permeability of Plastic Films and Coatings*, H.B. Hopfenberg (ed.), Plenum Press, New York, pp. 35–48 (1974).
54. Paul, D.R. The Solution-diffusion Model for Swollen Membranes, *Sep. Purif. Meth.* **5**, 33 (1976).
55. Fick, A. Ueber Diffusion, *Poggendorff's Annal. Physik Chem.* **94**, 59 (1855).
56. Bungay, P.M. Transport Principles–Porous Membranes, in *Synthetic Membranes: Science Engineering and Applications*, P.M. Bungay, H.K. Lonsdale and M.N. dePintio (eds), D. Reidel, Dordrecht, pp. 109–154 (1986).
57. Ferry, J.D. Ultrafilter Membranes and Ultrafiltration, *Chem. Rev.* **18**, 373 (1936).
58. Renkin, E.M. Filtration, Diffusion and Molecular Sieving Through Porous Cellulose Membranes, *J. Gen. Physiol.* **38**, 225 (1955).
59. Hvang, S.-T., Kammermejer, K. Membrane in separation. New York, London, Sydney, Toronto: A wiley-interscience publicaton. John Wiley & Sons, 1981. 464 p.
60. Kozeny, Sitzber. Akad. Wiss. Wien. Math-Naturw. Kl., Abt. Ila, **136**, 271 (1921)
61. Carman, P.C. , *Trans. Inst. Chem. Engr. (London)*, **15**, 150 (1937)
62. Belfort, G., Davis, R.H. and Zydney, A.L. The Behavior of Suspensions and Macromolecular Solutions in Crossflow Microfiltration, *J. Membr. Sci.* **1**, 96 (1994).
63. Porter, M.C. Concentration Polarization with Membrane Ultrafiltration, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **11**, 234 (1972).
64. Jonsson, G. and Boesen, C.E. Polarization Phenomena in Membrane Processes, in *Synthetic Membrane Processes*, G. Belfort (ed.), Academic Press, Orlando, FL, pp. 100–130 (1984)
65. Kleinstreuer, C. and Belfort, G. Mathematical Modeling of Fluid Flow and Solute Distribution in Pressure-driven Membrane Modules, in *Synthetic Membrane*

Processes, G. Belfort (ed.), Academic Press, Orlando, FL, pp. 131–190 (1984).

66. Дытнерский, Ю.И. Обратный осмос и ультрафильтрация. М.: ХИМИЯ, 1978. 352 с.

67. Nikolova, J.D., Islam, M.A. // *J. Membr. Sci.* 1998. V. 146. No. 1. P. 105.

68. Piatkiewicz, W., Rosinski, S., Lewinska, D., Bukowski, J., Judycki, W. // *J. Membr. Sci.* 1999. V. 153. No. 1. P. 91.

69. Blatt, W.F., Dravid, A.S. Michaels, and L. Nelson // *Membrane Science and Technology.* 1970. V. 9. P. 47.

70. Mulder, M. Basic principles of membrane technology. Center for Membrane Science and Technology, University of Twente, The Netherlands. Kluwer Academic, 1995. 515 p.

71. Wijmans, J.G, Nakao S.-I., van der Berg J.W.A., Troelstra F.R., Smolders C.A. // *J. Membr. Sci.* 1985. V. 22. P. 117.

72. Figueroa, R., Cassano A., Drioli, E. // *Separation and purification technology.* 2011. V.80.P.1

73. Porter, M.C. Concentration Polarization with Membrane Ultrafiltration, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 11, 234 (1972).

74. Lepore, J.V. and Ahlert, R.C. Fouling in Membrane Processes, in *Reverse Osmosis Technology*, B.S. Parekh (ed.), Marcel Dekker, New York, pp. 141–184 (1988).

75. Wickramasinghe, S.R., Semmens, M.J. and Cussler, E.L. Mass Transfer in Various Hollow Fiber Geometries, *J. Membr. Sci.* 69, 235 (1992).

76. Mi, L. and Hwang, S.T. Correlation of Concentration Polarization and Hydrodynamic Parameters in Hollow Fiber Modules, *J. Membr. Sci.* 159, 143 (1999).

77. Cussler, E.L. *Diffusion Mass Transfer in Fluid Systems*, 2nd Edn, Cambridge University Press, New York, NY and Cambridge, UK (1997).

78. СВИТЦОВ, А.А. Введение в мембранную технологию. Учебное пособие. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2006. 170 с.

79. Дытнерский, Ю.И. Баромембранные процессы. М; Химия, 1986. 272 с.
80. Первов, А.Г. Современные высокоэффективные технологии очистки питьевой и технической воды с применением мембран: обратный осмос, нанофильтрация, ультрафильтрация, М., Издательство Ассоциации строительных вузов, 2009. 239 с.
81. Brian, P.L.T. Mass Transport in Reverse Osmosis, in *Desalination by Reverse Osmosis*, U. Merten (ed.), MIT Press, Cambridge, MA, pp. 161–292 (1966).
82. Jaffrin, M.Y., Gupta B.B. and Paullier, P. Energy Savings Pulsatile Mode Crossflow Filtration, *J. Membr. Sci.* 86, 281 (1994).
83. Porter, M.C. Ultrafiltration, in *Handbook of Industrial Membrane Technology*, M.C. Porter (ed.), Noyes Publication, Park Ridge, NJ, pp. 136–259 (1990).
84. Лейси, Р.Е., Леб, С. Технологические процессы с применением мембран. М.: Мир, 1972.
85. Дытнерский, Ю.И., Борисов, Г. С. Брык, В. П. Основные процессы и аппараты химической технологии / Под ред. Дытнерского Ю. И. М.: Химия, 1991.
86. Биверс, Г., Спэрроу, Е. Экспериментальное исследование течения в канале с пористой стенкой // Теорет. основы инженерных расчетов. 1970. Т. 92. № 4. С. 146.
87. Sparrow, I E., Beavers, G. Channel and Tube Flows with Surface Mass Transfer and Velocity Slip // *Physics of Fluids*. 1971. V. 15. № 7. P. 1312.
88. Емцев, Б.Т. Техническая гидромеханика . М.: «Машиностроение», 1987.
89. Попов, Д.Н. Нестационарные гидромеханические процессы. М.: «Машиностроение», 1982.
90. Картвелишвили, Н.А. Нетрадиционные задачи гидравлики. М.: Энергоатомиздат, 1985.

91. Осадчий, Ю.П., Блиничев, В.Н. Баромембранная очистка сточных вод, содержащих пигменты и кислотные красители // *Технология текстильной промышленности*. 2007. №5. С. 64
92. Darcovich, K., Toll, F., Paynot, F. Inlet Plenum Pressure Drop Calculation for a Cross-Flow Module // *The Canadian Journal of Chem. Eng.* 1999. V. 77. № 1. P. 119.
93. Chaturabul, S., Srirachat, W., Wannachod, T., Ramakul, P., Pancharoen, U., Kheawhom, S. Separation of mercury(II) from petroleum produced water via hollow fiber supported liquid membrane and mass transfer modeling. *Chem. Eng.*, 2015. J.265, 34–46.
94. Chakrabarty, B., Ghoshal, A.K., Purkait, M.K., 2008. Ultrafiltration of stable oil-in-water emulsion by polysulfone membrane. *J. Membr. Sci.* 325, 427–437.
95. Chakrabarty, B., Ghoshal, A.K., Purkait, M.K., 2008. Ultrafiltration of stable oil-in-water emulsion by polysulfone membrane. *J. Membr. Sci.* 325, 427–437.
96. Alpatova, A., Kim, E.-S., Dong, S., Sun, N., Chelme-Ayala, P., Gamal El-Din, M., 2014. Treatment of oil sands process-affected water with ceramic ultrafiltration membrane: effects of operating conditions on membrane performance. *Sep. Purif. Technol.* 122, 170–182.
97. dos Santos, E.V., Bezerra Rocha, J.H., de Araujo, D.M., de Moura, D.C., Martinez-Huitle, C.A., 2014. Decontamination of produced water containing petroleum hydrocarbons by electrochemical methods: a minireview. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 21, 8432–8441.
98. Gondal, M.A., Sadullah, M.S., Dastageer, M.A., McKinley, G.H., Panchanathan, D., Varanasi, K.K., 2014. Study of factors governing oil-water separation process using TiO<sub>2</sub> films prepared by spray deposition of nanoparticle dispersions. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 6, 13422–13429.
99. Терпугов, Г.В. Разработка процессов очистки сточных вод и технологических жидкостей с использованием мембранной технологии [Текст]: автореф. дисс. ... докт. техн. наук.: 11.00.11. М.; ПХТУ, 2000.-30 с.

100. Мэн, С.К. Очистка маслоэмульсионных сточных вод станом холодной прокатки методом ультрафильтрации [Текст] / С.К. Мэн, Т.Г. Шелекетина, А.Г. Первов // Сталь.-1986.-№ 11.-С. 104-107.-ISSN 0038920X.
101. Рекламный проспект ОАО «Комсомолец» [Текст].
102. Поворов, А.А. Использование ультрафильтрации для очистки нефтесодержащих сточных вод [Текст] / А.А. Поворов, Л.В. Ерохина и др. // Водоснабжение и сантехника.-2002.-№ 3.-С. 35-39.-ISSN 03214044.
103. Cheryan, M. Membrane processing of oily streams. Wastewater treatment and waste reduction [Text]/ M. Cheryan, N. Rajagopalan // Journ I Journal of Membrane Science. -1998.-Vol. 151, № 1.-P. 13-28.
104. Романова, О.Н. Исследование и разработка метода ультрафильтрации для очистки нефтесодержащих сточных вод. [Электронный ресурс <http://diss.rsl.ru/diss/07/A029/07A029098.pdf>] Автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.23.04 Моск. гос. строит, ун-т. - М./ РГБ, 2006. - (Из фондов Российской Государственной Библиотеки).
105. Липчиу, Н.В. Методология научного исследования: учебное пособие / Н.В. Липчиу, К.И. Липчиу. – Краснодар: КубГАУ, 2013. – 290 с.
106. Бауман, Е.В., Гольдовская, М.Д., Дорофеев, Ю.А. Методы кусочно-линейной аппроксимации и их использование в задачах управления // ТВИМ. 2008. №1 (12). URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/metody-kusochno-lineynoy-approksimatsii-i-ih-ispolzovanie-v-zadachah-upravleniya> (дата обращения: 26.02.2021).
107. Корн, Г., Корн, Т. Справочник по математике. М.: Наука, 1970.
108. Федосов, С. В. Методы математической физики в приложениях к проблемам коррозии бетона в жидких агрессивных средах : монография /С. В. Федосов, В. Е. Румянцева, И. В. Красильников. – М.: Издательство АСВ, 2021 – 244 с.
109. Федосов, С.В. Влияние потери давления на процесс ультрафильтрации отработанного моторного масла строительных машин

С.В. Федосов, В.А. Масленников, Ю.П. Осадчий, А.В. Маркелов  
Вестник гражданских инженеров. 2013. № 4 (39). С. 73-77.

110. Федосов, С.В. Теоретический анализ процесса ультрафильтрации жидких сред в аппаратах трубчатого типа, С.В. Федосов, Ю.П. Осадчий, А.В. Маркелов, Н.Е. Пахотин. Вестник Поволжского государственного технологического университета. Серия: Материалы. Конструкции. Технологии. 2018. № 1. С. 32-41.

111. Fedosov, S.V. Pressure loss along the channel of a tubular membrane during the ultrafiltration of liquid media. S.V. Fedosov, V.A. Maslennikov, Y.P. Osadchii, A.V. Markelov. Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2020. T. 54. № 2. С. 380-387.

112. Brou, A., Ding, L., Boulnois, P., Jaffrin, M.Y. // J. Membr. Sci. 2002. V. 197, No. 1-2. P. 269.

113. Ho, C.—C., Zydney, A.L. // J. Membr. Sci. 1999. V. 155. No. 2. P. 261.

114. Nikolova, J.D., Islam M.A. // J. Membr. Sci. 1998. V. 146. No. 1. P. 105.

115. Piatkiewicz, W., Rosinski, S., Lewinska, D., Bukowski, J., Judycki, W. // J. Membr. Sci. 1999. V. 153. No. 1. P. 91.

116. Sung, J.H., Chun, M.-S., Choi, H.J. // J. Colloid Interface Sci. 2003. V. 264, No. 1. P. 195.

117. Zhang, M., Song, L. // J. Environm. Eng. 2000. V. 126. No. 7. P. 667.

118. Belford, G. and Marks, B. // *Desalination*. 1979. V.28. P. 13.

119. Blatt, W.F., Dravid, A.S. Michaels, and L. Nelson // *Membrane Science and Technology*. 1970. V9. P. 47.

120. Невский, А.В., Мешалкин, В.П., Шарнин, В.А. Анализ и синтез водных ресурсосберегающих химико-технологических систем. М.: Наука, 2004. 212 с.

121. Wijmans, J.G, Nakao, S.-I., van der Berg, J.W.A., Troelstra, F.R., Smolders, C.A.// J. Membr. Sci. 1985. V. 22. P. 117.

122. Figueroa, R., A Cassano A., Drioli, E. // Separation and purification technology. 2011. V.80.P.1
123. Tien, C, Ramarao, B.V. // Journal of the Chinese Institute of Chemical. 2006. V.37. P.81
124. Wang C., Li Q., Tang H., Yan D., Zhou W., Xing J., Wan Y. // BioRes. Technol. 2012. V. 116. P. 366
125. Salahi, A., Abbasi, M., Mohammadi, T. // Desalination. 2010. V. 251. P. 153
126. Corbatón-Báguena, M. J., Álvarez-Blanco, S., & Vincent-Vela, M. C. // Desalination. 2015. V. 360. P. 87.
127. Segré, G., Silberberg, A. // Journal of Fluid Mechanics Digital Archive. 1962. P. 115.
128. Segré, G., Silberberg, A. // Journal of Fluid Mechanics Digital Archive. 1962. P. 136.
129. Houi, D. and Lenormand, R. // Filtr. Sep. 1986, P. 238
130. Tassopoulos, M., O'Brien, J.A. // II AIChE Journal. 1989. V.35. N6. P. 967.
131. Федосов, С.В. Моделирование процесса ультрафильтрации с учетом образования осадка на поверхности мембраны. С.В. Федосов, Ю.П. Осадчий, А.В. Маркелов. Мембраны и мембранные технологии. 2020. Т. 10. № 3. С. 177-189
132. Масленников, В.А. Математическая модель процесса разделения отработанного моторного масла на компоненты ультрафильтрацией. В.А. Масленников, Ю.П. Осадчий, А.В. Маркелов, А.С. Гришута. Приволжский научный журнал. 2013. № 3 (27). С. 39-45.
133. Масленников, В.А. Экспериментально - статистическая модель фильтрования отработанного моторного масла в процессе его восстановления В.А. Масленников, Ю.П. Осадчий, А.В. Маркелов, А.С. Гришута. Аграрный вестник Верхневолжья. 2013. № 2 (3). С. 48-51.



134. Общий курс процессов и аппаратов химической технологии. Кн. 2. В.Г. Айнштейн, М.К. Захаров, Г.А. Носов и др.; под ред. проф. В.Г. Айнштейна. - М.: Химия, 2000. - 1760 с.: ил.

135. Аюпов, В.В. Математическое моделирование технических систем/ В.В. Аюпов; М-во с.-х. РФ, федеральное гос. бюджетное образов. учреждение высшего образования «Пермская гос. с.-х. акад. им. акад. Д.Н. Прянишникова». – Пермь : ИПЦ «Прокрость», 2017. – 242 с.

136. Деч, Г. Руководство к практическому применению преобразования Лапласа и Z-преобразования. -М.: Наука, 1971, 288 с.

137. Лобасенко, Б.А., Павский, В.А. Определение концентрации растворенных веществ в пограничном слое на поверхности мембраны/ Б.А. Лобасенко, В.А. Павский// Известия вузов. Пищевая технология. - 2001. – №2 – С. 68-70.

138. Brans, G. Membrane fractionation of milk: state of the art and challenges / G. Brans, C.G.P.H. Schroën, R.G.M. van der Sman, R.M. Boom // Journal of Membrane Science. – 2005. – V. 243. – P. 263–272.

139. Филиппов, А.Н. Образование гель-слоя на поверхности мембраны (квазистационарное приближение) / А.Н. Филиппов, В.М. Старов, В.А. Лялин // Химия и технология воды. – 1989. – Т. 11. – № 4. – С. 291–295.

140. Золотарев, П.П. Теоретическое описание процесса ультрафильтрации с учетом гелеобразования / П.П. Золотарев, Н.В. Колосов // Химия и технология воды. – 1989. – Т. 11. – № 1. – С. 7–9.

141. Karasu, K. A model for cross-flow ultrafiltration of dairy whey based on the rheology of the compressible cake / Karasu Kensuke, Yoshikawa Shiro, Kentish Sandra E., Stevens Geoffrey W. // Journal of Membrane Science. – 2009. – V. 341. – P. 252–260.

142. Ho, C.-C. A combined pore blockage and cake filtration model for protein fouling during microfiltration / C.-C. Ho, A.L. Zydney // Journal of Colloid and Interface Science. – 2000. – V. 232. – № 2. – P. 389–399.

143. Katsoufidou, K. A study of ultrafiltration membrane fouling by humic acids and flux recovery by backwashing: Experiments and modeling / K. Katsoufidou, S.G. Yiantsios, F.J. Karabelas // *Journal of Membrane Science*. – 2005. – V. 266. – № 1. – P. 40–50.
144. Munakata, T., Matsuda, A., Hirai, N., To, N., Kahikara, R. Velocity of solid particles entrained which reduced-pressure air flow in horizontal duct. – *J. Chem. Eng. Jap.* 1977. 10. №5. Pp. 355-360
145. Злобин, В.В. Экспериментальное исследование течения смеси газа и частиц в трубе. – *Инж.-физ. Журн.* 1977. Т.33. №4. С. 611-616.
146. Кондратьев, А.С., Наумова, Е.А. Определение скорости свободного осаждения твердых частиц в ньютоновской жидкости. // *Теор. Осн. Хим. Техн.*, 2003, т. 36, №6, с. 606–615.
147. Броунштейн, Б.И., Щеголев, В.В. Гидродинамика, массообмен и теплообмен в колонных аппаратах. Л.: Химия, 1988.
148. Shin, M., Kim, D.S., Lee, J.W. Deposition of inertia-dominated particles inside a turbulent boundary layer // *Inter. J. Multiphase Flow*. 2003. Vol. 29. P. 893–926
149. Lu, H., Yang, H.V., Maa, J.R. On the induction of the Marangoni convection of the gas/liquids interface. // *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1997, v.43, N7, p.1909–1913
150. Медников, Е.П. Турбулентный перенос и осаждение аэрозолей. – М.: Наука, 1980.
151. Ландау, Л.Д., Лифшиц, Е.М. Теоретическая физика. Т.6. Гидродинамика. М.: Наука, 1988.
152. Davies, C.N. *Fundamentals of Aerosol Science*. D.T.Shaw. Ed. Wiley. New York (1978).
153. Сорокин, А.А., Зайчик, Л.И., Стрижов, В.Ф., Цаун, С.В. Теоретические модели образования, эволюции и осаждения аэрозолей в элементах реакторной установки АЭС. В сб. «Фундаментальные проблемы

моделирования турбулентных течений» т.1, Теория и эксперимент, Москва, Наука, 2010, с.185-263.

154. Ибрагимов, ИМ., Былкин, Б.К. Методика расчета диффузионного осаждения частиц при течении жидкости в каналах // Теплоэнергетика. 1990. №1. С.27-31

155. Wakaо, N. Particle to fluid transfer coefficient and diffusivities at low flow rate in packed beds. // Chem. Eng. Sci., 1976, v.31, p.1115–1122.

156. Дильман, В.В., Полянин, А.Д. Методы модельных уравнений и аналогий. М: Химия, 1988.

157. Лаптев, А.Г., Башаров, М.М., Фарахова, А.И. Явления турбулентного переноса тонкодисперсных частиц в жидкой фазе динамических сепараторов. – Краснодар: Научный журнал КубГАУ, №68(04), 2011. №68(04). С. 43-74.

158. Идельчик, И.Е. Справочник по гидравлическим сопротивлениям. – М.: Машиностроение. 1992. – 672 с.

159. Альштуль, А.Д. Гидравлические сопротивления. 2-е изд. перераб. и доп. - М.: Недра, 1982. - 224 с.

160. Кафаров, В.В. Основы массопередачи. М.: "Высшая школа" 1979. - 439 с.

161. Lister, D.D., Macdonald, J.M., Owen, N.L., Internal rotation and Inversion. An Introduction to Large Amplitude Motions in Molecules. London: Academic Press. 1978. - 258 p.

162. Mandl, F. Statistical Physics. — John Wiley and Sons, 1971. — С. 213—219.

163. Смирнова, Н.А. Методы статистической термодинамики в физической химии. М.: Высшая школа, 1982. — 455 с

164. Шлихтинг, Г. Теория пограничного слоя / Г. Шлихтинг. – М.: Наука, 1974.

165. Прандтль, Л. Гидроаэромеханика / Л. Прандтль. – Москва-Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2002.

166. Yang, T.S., Shy, S.S. The settling velocity of heavy particles an aqueous near-isotropic turbulence. //Phys. Fluids, 2003, v.15, p.868–879

167. Экспресс - анализ параметров отработанных масел транспортных машин текстильного производства. Федосов С.В., Осадчий Ю.П., Пахотин Н.Е., Маркелов А.В., Пахотина И.Н. Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности. 2018. № 3 (375). С. 276-279.

168. ГОСТ 20284-74. Нефтепродукты. Метод определения цвета на колориметре ЦНТ – Введен 1974-01-01. - М.: Госстандарт России : Изд-во стандартов, 1996. - 5 с.: табл., рис.; 22см

169. Руководство по эксплуатации фотоколориметра «Экотест 2020». – М.: НПП «ЭКОНИКС», 2006. - 15 с.

170. Булатов, М. И. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа / М. И. Булатов. – Л.: Химия, 1986. – 432 с.

171. APS-100 Акустический анализатор размеров частиц. [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <https://kreatorlab.ru> – Заглавие с экрана. – (дата обращения 21.03.2021 г.)

172. ГОСТ 21046-2015 Нефтепродукты отработанные. Общие технические условия. – М.: Стандартиформ, 2016 - 9 с.

173. ГОСТ 33-2000 (ИСО 3104-94) Нефтепродукты. Прозрачные и непрозрачные жидкости. Определение кинематической вязкости и расчет динамической вязкости. [Электронный ресурс]. - Режим доступа: docs.cntd.ru – Заглавие с экрана. – (дата обращения 21.03.2021 г.)

174. ГОСТ 26378.4-2015 Нефтепродукты отработанные. Метод определения температуры вспышки в открытом тигле (Переиздание с Поправкой). [Электронный ресурс]. - Режим доступа: docs.cntd.ru – Заглавие с экрана. – (дата обращения 21.03.2021 г.)

175. ГОСТ 26378.2-2015 Нефтепродукты отработанные. Метод определения механических примесей и загрязнений (Переиздание с Поправкой). [Электронный ресурс]. - Режим доступа: docs.cntd.ru – Заглавие с экрана. – (дата обращения 21.03.2021г.)

176. ГОСТ 26378.1-2015 Нефтепродукты отработанные. Метод определения воды (Переиздание с Поправкой). [Электронный ресурс]. - Режим доступа: docs.cntd.ru – Заглавие с экрана. – (дата обращения 21.03.2021)

177. ГОСТ 6307-75 Нефтепродукты. Метод определения наличия водорастворимых кислот и щелочей (с Изменением N 1). [Электронный ресурс]. - Режим доступа: docs.cntd.ru – Заглавие с экрана. – (дата обращения 21.03.2021г.)

178. ГОСТ 3900-85 Нефть и нефтепродукты. Методы определения плотности (с Изменением N 1, с Поправкой). [Электронный ресурс]. - Режим доступа: docs.cntd.ru – Заглавие с экрана. – (дата обращения 21.03.2021г.)

179. ПНД Ф 14.1:2:3:4.121-97 - Методика выполнения измерений рН в водах потенциометрическим методом. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://meganorm.ru/Index2/1/4293846/4293846478.htm> – Заглавие с экрана. – (дата обращения: 16.10.2020 г.)

180. ПНД Ф 14.1:2:4.254-09 Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовых концентраций взвешенных веществ и прокаленных взвешенных веществ в питьевых, природных и сточных водах гравиметрическим методом. М.: Аналитический центр ЗАО РОСА, 2012. – 12 с.

181. ПНД Ф 14.1:2:4.261-10 Методика выполнения измерений массовой концентрации сухого и прокаленного остатка в пробах питьевых, природных и сточных вод гравиметрическим методом. М.: Аналитический центр ЗАО РОСА, 2015. – 14 с.

182. ПНД Ф 14.1:2.100-97 Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений химического потребления кислорода в пробах природных и очищенных сточных вод титриметрическим методом. М.: ФГУ ФЦАМ, 2014. – 15 с.

183. ПНД Ф 14.1:2:3:4.123-97. Методика выполнения измерений биохимической потребности в кислороде после n-дней инкубации (БПК полн.) в поверхностных пресных, подземных (грунтовых), питьевых, сточных и очищенных сточных водах М.: ФГУ ФЦАМ, 2004. – 36 с.

184. РД 52.24.495-2005 Водородный показатель и удельная электрическая проводимость. Методика выполнения измерений электрометрическим методом. М.: ГУ Гидромеханический институт, 2005. – 14 с.

185. ПНД Ф 14.1:2.98-97 Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений жесткости в пробах природных и очищенных сточных вод. Ростов-на -Дону.: ООО НПП Акватетст, 2005. – 17 с.

186. ФР.1.31.2005.01738 Методика выполнения измерений массовой концентрации катионов аммония, калия, натрия, магния, кальция и стронция в пробах питьевой, минеральной, столовой, лечебно-столовой, природной и сточной воды методом ионной хроматографии. М.: «НПКФ АКВИЛОН», 2008. – 365 с.

187. ФР.1.31.2005.01724 Методика выполнения измерений массовой концентрации фторид-, хлорид-, нитрат-, фосфат- и сульфат-ионов в пробах питьевой, минеральной, столовой, лечебно-столовой, природной и сточной воды методом ионной хроматографии. М.: «НПКФ АКВИЛОН», 2008. – 365 с.

188. ПНД Ф 14.1:2.5-95 Методика выполнения измерений массовой концентрации нефтепродуктов в природных и сточных водах методом ИКС. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://meganorm.ru/Index2/1/4293808/4293808609.htm> – Заглавие с экрана. – (дата обращения: 16.03.2021 г.)

189. ПНД Ф 14.1:2.122-97 Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации жиров в пробах природных и очищенных сточных вод гравиметрическим методом. М.: ФГУ ФЦАМ, 2011. – 12 с.

190. ПНД Ф 14.1:2.15-95 Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации анионных поверхностно-активных веществ в пробах природных и очищенных сточных вод экстракционно-фотометрическим методом. [Электронный ресурс]. – Режим

доступа: <http://meganorm.ru/Index2/1/4293808/4293808613.htm> – Заглавие с экрана. – (дата обращения: 16.03.2021 г.)

191. ПНД Ф 14.1:2.115-97 Методика выполнения измерений массовой концентрации неионогенных ПАВ в пробах природных и очищенных сточных вод фотометрическим методом с фосфорно-вольфрамовой кислотой. М.: ФГУ ФЦАМ, 2014. – 18 с.

192. ГОСТ Р 8.736-2011 Государственная система обеспечения единства измерений (ГСИ). Измерения прямые многократные. Методы обработки результатов измерений. Основные положения от 13 декабря 2011. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: - docs.cntd.ru– Заглавие с экрана. – (дата обращения: 16.03.2021 г.)

193. Технические условия: ТУ 0258-038-58042865-2009 "Смазка для форм и опалубки "ПОЛИПЛАСТ ФОРМ", санитарное заключение 71.ТЦ.04.000.Т.000378.08.09 [Электронный ресурс]. - Режим доступа: - e-esolog.ru – Заглавие с экрана. – (дата обращения: 18.05.2021)

194. Об утверждении Правил холодного водоснабжения и водоотведения и о внесении изменений в некоторые акты Правительства Российской Федерации от 29 июля 2013 [Электронный ресурс]. - Режим доступа: - docs.cntd.ru - Заглавие с экрана. – (дата обращения: 18.05.2021)

195. Веденяпин, Г.В. Общая методика экспериментального исследования и обработки опытных данных.-М.: Колос, 1973.-200с

196. Романков, П.Г., Фролов, В.Ф., Флисюк, О.М. Методы расчета процессов и аппаратов химической технологии. СПб.: Химия, 1993.

197. Amanbaev, T.R. Dynamics of a suspension in the presence of liquid filtration, disperse phase sedimentation, and precipitate formation processes // Theor. Found. Chem. Eng. 2016. Т. 50. № 3. С. 303. [Аманбаев Т.Р. Динамика суспензии при наличии процессов фильтрации жидкости, седиментации дисперсной фазы и осадкообразования // Теорет. основы хим. технологии. 2016. Т. 50. № 3. С. 311.]

198. Осадчий, Ю.П., Блиничев, В.Н. // Технология текстильной промышленности. 1992. №7. С. 87
199. Балтенас, Р., Сафонов, Ф.С., Ушаков, А.И. и др. Моторные масла. М.: СПб.: Альфа - Лаб, 2000. 272 с.
200. Григорьев, М.А. Очистка масла и топлива в двигателях внутреннего сгорания. М.: Машиностроение, 1970. 217 с.
201. Маркелов, А.В., Маркелова, О.А. Способы восстановления свойств работающих моторных масел и продления срока их службы // Информационная среда вуза: Материалы XXII Международной научно - технической конференции. Иваново, 2015. С. 357-362.
202. Бусин, И.В. Теоретические аспекты удаления продуктов старения из работающих моторных масел. *Materialy VIII międzynarodowej naukowej - praktycznej konferencji «Naukowa i informacyjnej powieki - 2012» Volume 27. Rolnictwo: Przemysł. Nauka i studia.* 2012. С. 8-15.
203. Коагуляция продуктов старения моторного масла дорожных и строительных машин Осадчий Ю.П., Маркелов А.В., Пахотин Н.Е., Маркелова О.А. *Строительные материалы.* 2018. № 7. С. 68-70.
204. Матыцин, Г.Д. Восстановление отработанного моторного масла для повторного использования в ДВС // *Двигателестроение.* 1999. № 3. С. 30-33.
205. Тупотилов, Н.Н. Теоретический анализ физико - химического действия карбамида в среде работающего моторного масла // *Сборник научных докладов. XVI Международной научно - практической конференции.* Тамбов, 2011. С. 339-343.
206. Остриков, В.В. Восстановление отработанного моторного масла для повторного использования в ДВС [Текст] / Остриков В. В., Матыцин Г. Д - *Двигателестроение.* - №3. - 1999. - с. 30 - 33.
207. Firas, Awaja, *Design Aspects of Used Lubricating Oil Re-Refining.* Elsevier [Текст] / Firas Awaja, Dumitru Pavel. - 2006. - 122 p.
208. Способ очистки отработанного масла [Текст]: пат 2246533 Рос. Федерация: МПК <sup>7</sup> C10M175/02 / Толтинова Л.А., Хорошев С.В., Сиротина



В.В., Солянов А.Н.; Заявитель и патентообладатель Открытое акционерное общество "Научно-исследовательский технологический институт" (ОАО "НИТИ-ТЕСАР"). -1639042/04, заявл. 23.12.2002; опубл. :20.02.2005. Бюл. - с. 5

209. Способ очистки отработанного масла [Текст]: пат 2078127 Рос. Федерация: МПК <sup>6</sup> С10М175/02 / Гушин В.А., Остриков В.В., Гущина А.И., Калюжный С.В.; Заявитель Всероссийский научно-исследовательский и проектно-технологический институт по использованию техники и нефтепродуктов в сельском хозяйстве; Патентообладатель Гушин В.А., Остриков В.В., Гущина А.И., Калюжный С.В. - 4820906/04, заявл. 02.04.1990; опубл. 27.04.1997

210. Способ очистки отработанного моторного масла от механических примесей [Текст]: пат 2032718 Рос. Федерация: МПК <sup>6</sup> С10М175/02 / Ахметкалиев Р.Б.; Заявитель Научно-производственное объединение "Казнефтебитум"; Патентообладатель Ахметкалиев Р. Б. - 4924165/04, заявл. 02.04.1991; опубл. 10.04.1995

211. Способ очистки отработанного масла [Текст]: пат 2163253 Рос. Федерация: МПК <sup>7</sup> С10М175/02 / Остриков В.В., Гущина А.И., Матыцин Г.Д.; Заявитель и патентообладатель Всероссийский научно-исследовательский и проектно-технологический институт по использованию техники и нефтепродуктов в сельском хозяйстве. - 99109398/04, заявл. 27.04.1999 ; опубл. 20.02.2001

212. Центрифуга ОПн-12. [Электронный ресурс]. - Режим доступа: - (dastan.ru) - Заглавие с экрана. – (дата обращения: 18.05.2021)

213. Снежко, А.В. Теоретические исследования эффективности очистки отработанного моторного масла как дисперсной системы центрифугой при различных режимах её работы // Вестник аграрной науки Дона. 2013. №4 (24). URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/teoreticheskie-issledovaniya-effektivnosti-ochistki-otrabotannogo-motornogo-masla-kak-dispersnoy-sistemy-tsentrifugoy-pri-razlichnyh> (дата обращения: 20.10.2021).

214. Лихачев, А.Ю. К оценке эффективности центробежной очистки отработанных моторных масел как полидисперсной системы / А.Ю. Лихачев, А.В. Снежко // Вестник Мичуринского государственного аграрного университета: научно-производственный журнал. – Мичуринск-наукоград РФ. – 2011. – № 1, ч. 1. – С. 211–214.
215. Жужиков, В.А. Фильтрование. Теория и практика разделения суспензий. - М.: Химия, 1971. – 440 с.
216. Гриценко, В.О., Орлов, Н.С. Применение микрофльтрации для регенерации отработанных моторных масел. Мембраны.2002. №16. С.10-16
217. Лукиных, Н. А. Методы доочистки сточных вод / Н. А. Лукиных [и др.] – М.: Стройиздат, 1974. – 96 с.
218. Каньовский, А.А. Локальные комплексы очистки сточных вод фирмы «Лабко» / А.А. Каньовский, С.М. Галкин // Водоснабжение и сантехника. – 1999. – № 5. – С. 28
219. Очистка сточных вод с применением электрофлотации - Технопарк РХТУ [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://enviropark.ru/mod/resource/index.php?id=16/> – Заглавие с экрана. – (дата обращения: 10.03.21г.)
220. Кузубова, Л.И. Очистка нефтесодержащих сточных вод: аналитический обзор / Л.И. Кузубова, С.В. Морозов – Новосибирск: Российская академия наук, Государственная публичная научно-техн. библиотека, Новосибирский институт органической химии, 1992. – 74 с.
221. Енаки, Г. А. Доочистка отработанной ВМЭ Укринол-1 путем окисления / Г.А. Енаки, В.М. Ткаченко // Повышение качества смазочных материалов и эффективности их применения: сб. статей – Москва: ЦНИИТЭнефтехим, 1977. – С. 122-129.
222. Костюк, В. И. Термическое обезвреживание отработанных СОЖ / В.И. Костюк [и др.] // Вестник машиностроения. – 1979. – № 8. – С. 54-56
223. Варезкин, Ю.М. Методы интенсификации процесса биологической очистки сточных вод. Охрана окружающей среды и рациональное

использование природных ресурсов: обзорн. информац. / Ю.М. Варежкин и др. – М.: НИИТЭХИМ., 1987. – 33 с.

224. Костюк, В.И. Очистка сточных вод машиностроительных предприятий: для инженеров и учащихся втузов / В.И. Костюк, Г.С. Карнаух – Киев: «Техника», 1990. – 118 с.

225. Scodialo, A. Wertstoff nutzen: Flockungshilfsmittel haben grobe Anwendungsbreite in der Treimtechnik / A. Scodialo // Journ Maschenmarlct, 1990. – № 18. – P. 26-29.

226. Copalratnam, N.C. The simultaneous removal industrial waste water by joint precipitation and air / N.C. Copalratnam, G.F. Menett, R.W. Peters // Bull Environmental Process. – 1988. – Vol. 7 – № 2. – P. 84-92.

227. Фазуллин, Д.Д. Оценка и устранение токсичности нефтесодержащих сточных вод / Д.Д. Фазуллин, Г.В. Маврин, И.Г. Шайхиев // Вестник технологического университета. – 2015. – № 11. – С. 213-216.

228. Григорьев, Е. И., Шишкина, Н. Н., Зайнуллина, Л. Р., Петухов, А. А. Использование озона для очистки сточных вод // Вестник Казанского технологического университета. 2012. №21. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/ispolzovanie-ozona-dlya-ochistki-stochnyh-vod> (дата обращения: 21.10.2021).

229. Решняк, В.И., Каляуш, А.И., Решняк, К.В. Очистка нефтесодержащей подсланевой воды озоном // Вестник государственного университета морского и речного флота им. адмирала С. О. Макарова. 2014. №5 (27). URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/ochistka-neftesoderzhaschey-podslanevo-y-vody-ozonom> (дата обращения: 21.10.2021).

230. Решняк, В. И. Основы очистки и утилизации нефтесодержащей воды в судовых энергетических установках: дис. ... д-ра техн. наук. — СПб., 1997. — 385 с. URL: <https://search.rsl.ru/ru/record/01000064926> (дата обращения: 21.10.2021).

231. Курников, А.С. Совершенствование систем обеспечения обитаемости и повышение экологической безопасности судов на основе

активированных окислительных технологий: дис. ... д-ра техн. наук. — Н. Новгород, 2002. — 338 с. URL: <https://search.rsl.ru/ru/record/01002280988> (дата обращения: 21.10.2021).

232. Кульский, Л.А. Теоретические основы и технология кондиционирования воды. — Киев: Наукова думка, 1980. — 563 с.

233. Воюцкий, С.С. Курс коллоидной химии. — М.: Химия, 1975. — 512 с.

234. Фролов, Ю.Г. Курс коллоидной химии. — М.: Недра, 1981. — 304 с.

235. Разумовский, С.Д., Заиков Г. Е. Озон и его реакции с органическими соединениями. — М.: Наука, 1974. — 322 с.

236. Кожин, В.Ф., Кожин И. В. Озонирование воды. — М.: Стройиздат, 1974. — 160 с.

237. Jermann, D., Pronk, W., Boller, M., 2008. Mutual influences between natural organic matter and inorganic particles and their combined effect ultrafiltration membrane fouling. *Environ. Sci. Technol.* 42 (24), P. 9129 - 9136.

238. Gabrus Elzbieta, Szaniawska Daniela. Badania foulingu w procesie mikrofiltracji roztworow drozdzdy z zastosowaniem membran ceramicznych/ E. Gabrus, D. Szaniawska // *Przem. chem.*. 2008. 87, № 5, с. 444-446.

239. Lie, J.A., Hagg, M.-B. Carbon membranes from cellulose: synthesis, performance and regeneration/ J.A. Lie, M.-B. Hagg// *J. Membr. Sci.*. 2006. 284, № 1-2, с. 79-86.

240. Peng, H., Tremblay, A. Membrane regeneration and filtration modeling in treating oily wastewaters/ H. Peng, A. Tremblay// *J. Membr. Sci.*. 2008. 324, № 1-2, с. 59-66.

241. Vargas, A., Moreno-Andrade, I., Buitr'on, G. Controlled backwashing in a membrane sequencing batch reactor used for toxic wastewater treatment/ A. Vargas, I. Moreno-Andrade I., G. Buitr'on// [Journal of Membrane Science. Volume 320, Issues 1–2, 2008, Pages 185-190](#)

242. Рейдерман, И.Б., Константинов, В.А., Флисюк, О.М. Регенерация ультрафильтрационных мембран, используемых в процессах водоподготовки/

И.Б. Рейдерман., В.А. Константинов, О.М. Флисюк // Экология и промышленность России.- 2010. - №11. - с. 29-32.

243. Quadt, T., Schmidt, E. Membranes: Optimising the regeneration of ceramic membranes/ T. Quadt, E. Schmidt // Original Research Article Filtration + Separation. – 2011. -№ 48, Issue 6, November–December, P. 26-28.

244. Федосов, С.В., Блиничев, В.Н., Масленников, В.А., Осадчий, Ю.П., Маркелов, А.В. Механизм закупоривания полимерных мембран при разделении отработанных моторных масел. С.В. Федосов, В.Н. Блиничев, В.А. Масленников, Ю.П. Осадчий, А.В. Маркелов Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2015. Т. 58. № 8. С. 79-82.

245. Определение параметров ведения процесса регенерации отработанного моторного масла с помощью мембран на основе экспериментально-статистической модели / С.В. Федосов, В.А. Масленников, Ю.П. Осадчий, А.В. Маркелов // Вестник МГСУ. 2013. № 2. С. 73—79.

246. Семенов, С.А. Планирование эксперимента в химии и химической технологии. М. : ИПЦ МИТХТ, 2001. 93 с.

247. Организация сбора отработанных смазочных материалов в странах ЕЭС и России / В. И. Юзефович, В. М. Школьников, М. Р. Петросова и др. // Новые технологии в переработке и утилизации отработанных масел и смазочных материалов : Сборник тезисов Междунар. науч.-практ. конфер. и выставки, 26 – 28 ноября 2003 г. - М.: РЭФИА, НИА-Природа. 2003. - С. 33 – 34.

248. Ректификационная колонна SARGAS, мини НПЗ [Электронный ресурс]. – Режим доступа: TT GROUP ltd (ttgroupworld.com) – Заглавие с экрана. – (дата обращения: 10.03.21г.)

249. Кузьмина, В.И., Макаркина, Ю.В., Лемешев Д.О. Трубчатые подложки на основе корунда для полупроницаемых мембран // Успехи в химии и химической технологии. 2014. №8 (157). URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/trubchatye-podlozhki-na-osnove-korunda-dlya-polupronitsaemyh-membran> (дата обращения: 04.11.2021).

250. Бохан, Ю.И., Булавин, В.А., Клубович, В.В. и др. Механические свойства конструкционной керамики на основе оксида алюминия // Стекло и керамика. 1996. № 8. С. 12 – 14.

251. Анциферов, В.Н., Овчиников, В.И., Порозова, С.В., Федорова, И.В. Высокопористые ячеистые керамические материалы // Стекло и керамика. 1986. № 9. С. 18 – 20.

252. Павлюкевич, Ю.Г., Гундилович Н.Н. Микроструктурированная высокоглиноземистая керамика для фильтрации дисперсных систем // Труды БГТУ. №3. Химия и технология неорганических веществ. 2015. №3 (176). URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/mikrostrukturirovannaya-vysokoglinozemistaya-keramika-dlya-filtratsii-dispersnyh-sistem> (дата обращения: 05.11.2021).

253. Скобло, А.И., Молоканов, Ю.К., Владимиров, А.И., Щелкунов, В.А. Процессы и аппараты нефтегазопереработки и нефтехимии: Учебник для вузов. – 3-е изд. перераб. и доп. – М.: ООО «Недра – Биз-несцентр», 2000. – 677 с.

254. Касаткин, А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии - М.: ООО ТИД "Альянс", 2005. - 753 с.

255. Айнштейн, В.Г. Общий курс процессов и аппаратов химической технологии, кн.2– М.: Химия, 2002, 872 с.

256. Основные процессы и аппараты химической технологии: учебное пособие по проектированию // Под ред. Ю.М. Дытнерского. – М.: Химия, 1991. – 493 с.

257. Карапетьянц, М.Х. Введение в теорию химических процессов. Учеб. пособие для вузов. Изд. 2-е перераб. и доп. – М.: «Высш. Школа», 1975. – 320 с.

258. Michaels, A. C. Membran permittation : Theory and practice / A. C. Michaels. – М.: ВЦП, 1978. - № 3228. – 65 с.

259. Nanofiltration with ceramic inopor – membranes / I. Voigt, G. Fisher, N. Muller, K. Herrmann // Mixing and Separation Technology, Industrial Application of Membrane Technologies, Ecoefficient Waste Treatment and Resource Recovery, Advanced Reaction Technology, Membrane Technologies and Water Treatment,

Efficient Use of Water Resource in Industry, Fine and Ultrafine Particles, Advanced in Wast Gas Treatment : AICHEMA 2006: Abstracts of the Congress Topics: 28 International Exhibition-Congress on Chemical Engineering, Environmental Protection and Biotechnology, Frankfurt am Main, 15 – 19 May, 2006. - Frankfurt/Main. Dechema (Soc. Chem. Eng. And Biotechnol.), 2006. - P. 86. – АНГЛ.

260. Hibrid membrane-desorbition process for oil regeneration / I. Voigt, G. Fisher, N. Muller, K. Herrmann // Mixing and Separation Technology, Industrial Application of Membrane Technologies, Ecoefficient Waste Treatment and Resource Recovery, Advanced Reaction Technology, Membrane Technologies and Water Treatment, Efficient Use of Water Resource in Industry, Fine and Ultrafine Particles, Advanced in Wast Gas Treatment : AICHEMA 2006: Abstracts of the Congress Topics: 28 International Exhibition-Congress on Chemical Engineering, Environmental Protection and Biotechnology, Frankfurt am Main, 15 – 19 May, 2006. - Frankfurt/Main. Dechema (Soc. Chem. Eng. And Biotechnol.), 2006. - P. 87. – АНГЛ.

261. An experimental study of heavy oil ultrafiltration using ceramic membranes / A. Duong, G. Chattopadhyaya, Y. Wellington, Kwok and Kevin J. Smith. // Fuel. - 1997. - Vol. 76/ - No. 9. - p.p. 821-828.

262. 41. Lai, W.- C. Heavy oil microfiltration using ceramic monolith membranes / W.- C. Lai, K. J. Smith // Fuel. - 2001. - Vol. 80. - pp. 1121 - 1130.

263. Гриценко, В.О. Разработка технологии регенерации моторных масел на основе микро- и ультрафильтрации [Текст]: автореф. дисс. ... канд. техн. наук.: 05.17.08. М.; РХТУ, 2003. - 17 с.

264. Гильман, Я.Г. Расчётная оценка показателей очистки масла центрифугами/ Я.Г. Гильман, Ю.Л. Шепельский // Двигателестроение. – 1983. – № 6.

265. Остриков, В.В. Изменение состава частиц загрязнений при очистке отработанного масла / В.В. Остриков, Г.Д. Матыцин // Техника в сельском хозяйстве. – 1999. – № 3.

266. Лихачев, А.Ю., Снежко, А.В. Эффективность очистки отработанных моторных масел как полидисперсных систем при различных схемах работы центрифуги // Вестник аграрной науки Дона. 2011. №2. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/effektivnost-ochistki-otrabotannyh-motornyh-masel-kak-polidispersnyh-sistem-pri-razlichnyh-shemah-raboty-tsentrifugi> (дата обращения: 07.11.2021).

267. Замальдинов, М.М. Очистка отработанных минеральных моторных масел центрифугированием // Вестник Ульяновской ГСХА. 2011. №1 (13). URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/ochistka-otrabotannyh-mineralnyh-motornyh-masel-tsentrifugirovaniem> (дата обращения: 07.11.2021).

268. Григорьев, М.А. Очистка масла в двигателях внутреннего сгорания / М.А. Григорьев. – Москва: Машиностроение, 1983.– 147 с.

269. Романков, П.Г. Гидромеханические процессы химической технологии / П.Г. Романков, М.И. Курочкина. – 2-е изд., перераб. – Л.: Химия, 1974. – 282 с.: ил.

270. Тугунов, П.И. Типовые расчеты при проектировании и эксплуатации нефтебаз и нефтепроводов: учебник для вузов / П. И. Тугунов, В. Ф. Новоселов, А.А. Коршак, А.М. Шаммазов — Уфа: ООО «Дизайн Полиграф Сервис», 2002 — 658 с.

271. Пилипенко, А.И., Лукина, А.А. Методика подбора электронагревателей для обогрева резервуаров. – Электронный ресурс –Режим доступа: [https://www.e-heating.ru/content/files/pilipenko\\_lukina\\_4\\_2012.pdf](https://www.e-heating.ru/content/files/pilipenko_lukina_4_2012.pdf) – Заглавие с экрана. – (дата обращения: 10.03.21г.)

272. ГОСТ ИЕС 60079-30-2-2011 Взрывоопасные среды. Электронагреватель резистивный распределенный. Часть 30-2. Руководство по проектированию, установке и техническому обслуживанию (с Поправкой) от 22 декабря 2011 - Электронный ресурс – Режим доступа: <https://docs.cntd.ru/document/1200097548> – Заглавие с экрана. – (дата обращения: 10.03.21г.)



273. Волкова, А.В. Рынок отходов производства и потребления. - М.: НИУ Высшая школа экономики, 2018. – 87 с. Электронный ресурс – Режим доступа: <https://dcenter.hse.ru/data/2018/07/11/1151608260/>– Заглавие с экрана. – (дата обращения: 10.03.21г.)

274. Бильдюкевич, А.В., Ермолинская, Т.М., Фенько, Л.А. Структура и проницаемость фторопластовых мембран, полученных из трехкомпонентных систем полимер-растворитель-осадитель // ВМС. Серия А. 2007. №11. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/struktura-i-pronitsaemost-ftoroplastovyh-membran-poluchennyh-iz-trehkomponentnyh-sistem-polimer-rastvoritel-osaditel> (дата обращения: 30.11.2021).

275. Functionalization of the surface of ceramic membranes with 3-mercaptopropyl groups using the sol-gel method. Tomina V.V., Mel'nik i.v., Pogorilyi R.P., Kochkodan V.M., Zub Y.I. Protection of metals and physical chemistry of surfaces. 2013. т. 49. № 4. с. 386-391.

276. Окулов, К.В. Влияние различных марок полиамида 6 на порометрические характеристики микрофльтрационных мембран / К.В. Окулов, Ю.Т. Панов, А.И. Вдовина, А.В. Тарасов // Изв. Вузов. Химия и химическая технология. – 2013. – Т. 56. – № 2. – С. 9

277. Корыта, И. Ионы, электроды, мембраны. Перевод с чеш. – М.: Мир, 1983. – 264 с.

278. РД 24.200.11-90 Сосуды и аппараты, работающие под давлением. Правила и нормы безопасности при проведении гидравлических испытаний на прочность и герметичность. – Электронный ресурс. Режим доступа: <https://docs.cntd.ru/document/1200040752> - Дата обращения 05.07.2021

279. Правила устройства электроустановок. – Электронный ресурс. Режим доступа: <https://docs.cntd.ru/document/1200030218>. – Дата обращения 05.07.2021

280. Григорьев, В.В., Киреева, Э.А. Справочные материалы по электрооборудованию систем электроснабжения промышленных предприятий. – М.: Энергоатомиздат, 2002. – 142 с.

281. Юров, В.Ф. Прибыль в рыночной экономике: вопросы теории и практики. - М.: Финансы и статистика, 2011. - 144с.

282. Колесник, П.А., Кланица, В.С. Материаловедение на автомобильном транспорте: учебник для студентов высших учебных заведений – 2-е изд., стер. – М.: Издат. центр «Академия», 2007. – 320 с.

283. Пат. №2534992 РФ МПК С10 177/00, С02F 11/00. Способ получения пластичной смазки/ Филлипова О.П., Макаров В.М., Яманина Н.С., Калаева С.З.; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВПО «Ярославский государственный политехнический университет»; - №2013136436/04; заявл. 02.08.2013; опубл. 10.12.2014. Бюл. №34

284. Пат. №2556215 РФ, МПК С 10 М 117/02, 125/02, 169/02, 30/06. Пластичная смазка и способ ее получения/ Остриков В.В., Корнев А.Ю., Шихалев И.Н., Туготилов Н.Н., Алимбаев Б.Т.; заявитель и патентообладатель: ГНУВНИИТ и Н Россельхозакадемии; - №2014122672/04 заявл. 03.06.2014; опубл. 10.07.2015. Бюл. №19

285. Трансмиссионные масла. Пластичные смазки. Р. Балтенас, А.С. Сафонов, А.И. Ушаков, В. Шергалис. СПб.: ООО «Издательство ДНК», 2001. – 208 с.

286. Зорин, В.А. Основы работоспособности технических систем: Учебник для вузов/ В.А. Зорин. – М.: ОО «Магистр-Пресс», 2005. – 536 с.

287. ГОСТ 23258-78. Смазки пластичные. Наименование и обозначение. - Электронный ресурс. Режим доступа: <https://internet-law.ru/gosts/gost/31888/> – Дата обращения 05.07.2021

288. Пат. №2177982 РФ, МПК С 10 М 169/04, 177/00. Пластичная смазка и способ ее производства/ Рашников В.Ф., Тахаутдинов Р.С., Васильева Т.Н., Кулаковский В.Т.; заявитель и патентообладатель ООО «Технология РПА»; заявка 2000108250/04 заявл. 03.04.2000, опубл. 10.01.2002

289. Политехнический словарь/ Редкол.: А.Ю. Ишинский (гл. ред.) и др. – 3-е изд., перераб. И доп. – М.: Советская энциклопедия, 1989. – 656 с. с ил. ISBN 5-85270-003-7

290. Химия нефти / Батуева И. Ю., Гайле А. А., Поконова Ю. В. и др. — Л.: Химия, 1984 — 360 с., ил.
291. Ли Х., Невилл К. Справочное руководство по эпоксидным смолам. М.: Энергия, 1973 - 415 с.
292. Салихов, М. Г., Савельев, В. В., Веюков, Е. В., Ермакова, О. Г. Изучение деформативных и прочностных свойств и структурообразования цементобетонных с добавками асфальтового гранулята // Вестник ПГТУ. Серия: Лес. Экология. Природопользование, 2012. - №1(14). – С. 53-57. - Электронный ресурс. Режим доступа: <https://cyberleninka.ru/article/n/izuchenie-deformativnyh-i-prochnostnyh-svoystv-i-strukturoobrazovaniya-tsementobetonov-s-dobavkami-asfaltovogo-granulyata> - Дата обращения: 13.12.2021.
293. Чебуков, М.Ф. и др. – Цемент, 1972. - №6. - С. 20
294. Мартиросян, О.В., Голубев, Е.А. Изменения надмолекулярной структуры асфальтита и высшего антраксолита при высокоэнергетичном радиационном воздействии // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН, 2013. - №12 (228). – С. 6 -10. - Электронный ресурс. Режим доступа: <https://cyberleninka.ru/article/n/izmeneniya-nadmolekulyarnoy-struktury-asfaltita-i-vysshego-antraksolita-pri-vysokoenergetichnom-radiatsionnom-vozdeystvii> - Дата обращения: 13.12.2021.
295. Поконова, Ю.В. Альтины – новые продукты сланцехимии. – Л.: ЛТИ, 1982. – С. 158.
296. Поконова, Ю.В. Химия высокомолекулярных соединений нефти. - Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1980. — 172 с.
297. Пат. №2631702 РФ, МПК С 10 С 3/08. Способ выделения концентрата ценных металлов из тяжелого нефтяного сырья/ Магомедов Р.Н., Висалиев М.Я., Припахайло А.В., Кадиев Х.М., Марбтина Т.А., Хаджиев С.Н.; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО «Московский физико-технический институт (государственный университет); заявка 2016120325 заявл. 26.05.2016, опубл. 26.09.2017

298. Бадьин, Г.М. Справочник технолога-строителя. — 3-е изд., перераб. и доп. — СПб.: БХВ-Петербург, 2015. — 400 с.: ил. — (Строительство и архитектура).

299. Поконова, Юлия Васильевна. Использование нефтяных остатков / Ю. В. Поконова, Дж. Г. Спейт. - СПб. : Синтез, 1992. - 292 с. : ил. - Библиогр. в конце глав. - ISBN 5-230-09607-1 : 65.00 р.

300. Ахророва, Р. О. Природные и синтетические иониты // Проблемы педагогики, 2020. - №6 (51). – С. 83 - 85. - Электронный ресурс. Режим доступа: <https://cyberleninka.ru/article/n/prirodnye-i-sinteticheskie-ionity> - Дата обращения: 13.12.2021.

301. Акользин, П.А., Маргулова, Т.Х., Мартынова, О.И. Водный режим паротурбинных блоков сверхкритических параметров. – М.: «Энергия», 1972. – 152 с.

302. Тяпков, В.Ф. Внедрение технологии намывной ионообменной фильтрации в установках спецводоочисток на действующих АЭС / В.Ф. Тяпков, И.Ю. Чудакова, Н.В. Парахина // Седьмое международное научно-техническое совещание «Водно-химический режим АЭС»: сборник докладов, г. Москва, 17-19 октября 2006 г. - М. : ВНИИАЭС, 2006. - С. 28.

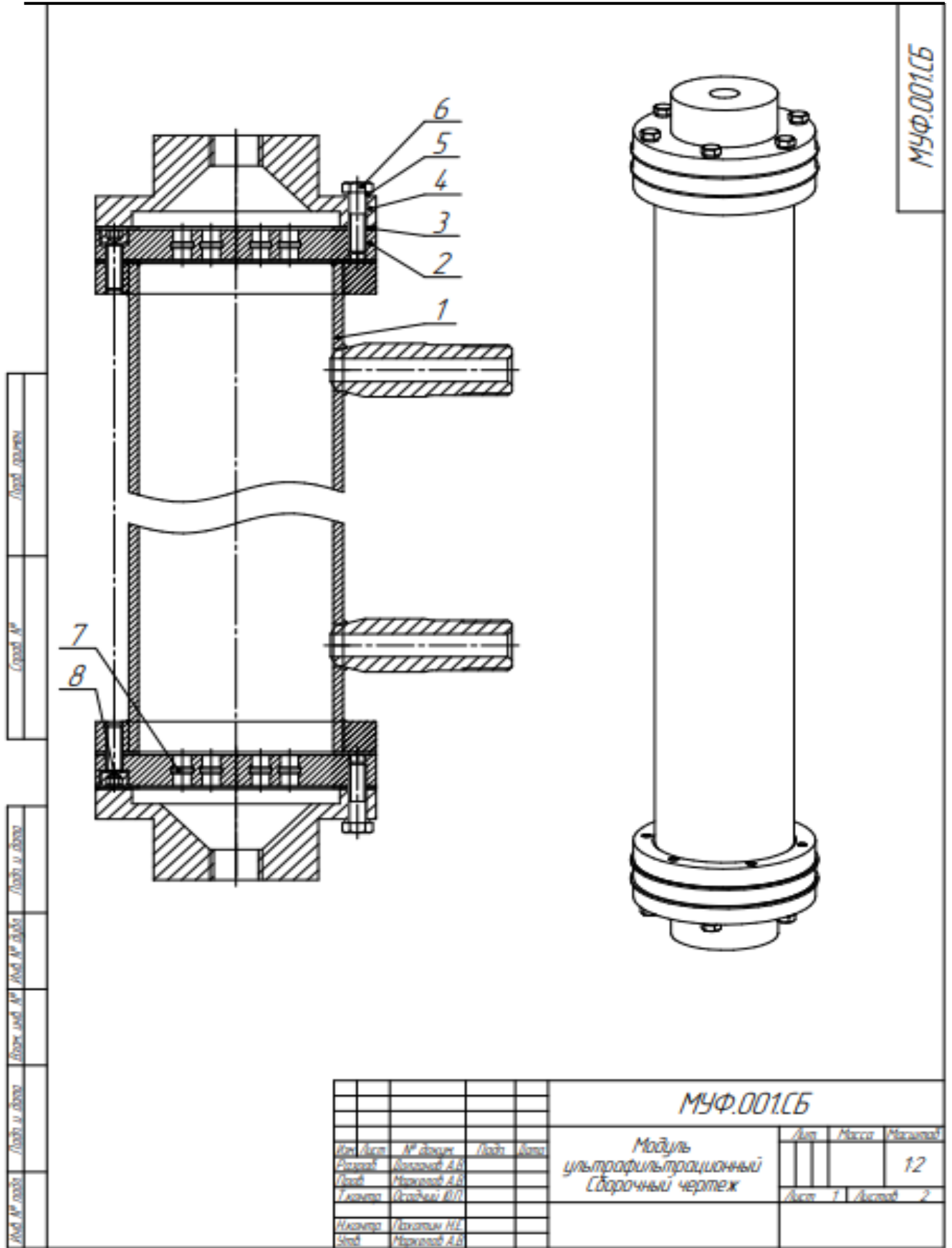
303. Щелик, С.В. Проблемы и перспективы развития технологии высокотемпературной фильтрации на АЭС с ВВЭР-1000 / С.В. Щелик, А.С. Павлов // Теплоэнергетика. - 2013. - №7. - С. 21-25.

304. Tyapkov, V.F., Sharafutdinov, R.B. The current state, main problems and directions in improving water chemistry at npss. Thermal Engineering, 2007. - T. 54. - № 5. - pp. 356-362.

305. Заключительный НТО. Разработка технологического процесса и составных частей опытной установки по изготовлению базового сырья и получению прототипов пластичных смазочных материалов из отработанных масел. (№ госрегистрации АААА-А20-120083190014-5) / ООО «Ультрапор». – Иваново, 2021. – 141 с.

# ПРИЛОЖЕНИЯ

Сборочный чертеж Модуля ультрафильтрационного



МУФ.001СБ





УТВЕРЖДАЮ:

Директор ООО «Ультрапор»


 С.Т. Флек  
 «08» октября 2020 г.

## ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ № 1/20

**на изготовление (в 2020г.) нестандартного оборудования  
корпусная часть модуля ультрафильтрационного**


№ п/п	Наименование раздела	Содержание раздела
<b>1. ОБЩАЯ ИНФОРМАЦИЯ</b>		
1.1	Наименование заказчика	ООО «Ультрапор» Российская Федерация, Ивановская область, г. Иваново, ул. Красноярская, д. 84
1.2	Наименование изготавливаемой продукции	Комплектная корпусная часть модуля ультрафильтрационного МУФ-1.ОП
1.3	Назначение товара	Корпусная часть является несущим элементом модуля ультрафильтрационного МУФ-1.ОП и предназначена для крепления плиты распределительной с керамическими фильтрами и крышек.
1.4	Наименование исполнителя	ООО «Ивмашдеталь» Российская Федерация, Ивановская область, г. Иваново, ул. Зверева, д. 22
<b>2. ОБЩАЯ ИНФОРМАЦИЯ</b>		
2.1	Технические требования:	
2.1.1	материал деталей корпуса	нержавеющая сталь 12Х18Н10Т
2.1.2	габаритные размеры, присоединительные размеры	согласно конструкторской документации
2.1.3	рабочее давление, МПа, не более	0,5
2.1.4	температура рабочей среды, К, не более	473
2.1.5	соосность осей отверстий под фильтрующие элементы	согласно конструкторской документации






2.1.6	Точность изготовления осадочных отверстий под уплотнительные кольца	согласно конструкторской документации
2.1.7	тип сварных швов	согласно конструкторской документации
2.2	Требования к гарантийному сроку эксплуатации и хранения	1. Не менее 60 месяцев с момента ввода в промышленную эксплуатацию и не более 72 месяцев с момента отгрузки заводом-изготовителем 2. Назначенный срок эксплуатации МУФ-1.ОП – не менее 7 (семи) лет с даты ввода в эксплуатацию.
<b>3. Требования к изготовителю корпусной части модуля ультрафильтрационного</b>		
3.1	Требования к предприятию исполнителю	1. Исполнитель должен иметь все необходимые лицензии, сертификаты и разрешения государственных органов, которые требуются для изготовления деталей нестандартного оборудования обработкой металлов резанием 2. Специалисты, выполняющие работы, должны быть аттестованы и иметь допуск к сварочным работам нержавеющей стали 3. Сварочное оборудование, технология сварки, сварочные материалы и персонал должны иметь соответствующую аттестацию СОА НАКС 4. Исполнитель должен предоставить доступ представителям Заказчика на территорию производства до заключения договора 5. Исполнитель должен предоставить возможность контроля (инспекции) готового изделия перед отгрузкой или во время изготовления
3.2	Сроки выполнения работ	Начало работ 08.10.2020 Окончание работ 31.12.2020 Допускается досрочное выполнение работ
3.2	Дополнительные требования к исполнителю	Цена на работы фиксируется на период действия договора и изменению не подлежит.
Приложения: 1. Конструкторская документация на корпусную часть модуля ультрафильтрационного МУФ-1.ОП		

Лист согласования  
к техническому заданию  
на изготовление корпусной части модуля ультрафильтрационного МУФ-1.ОП

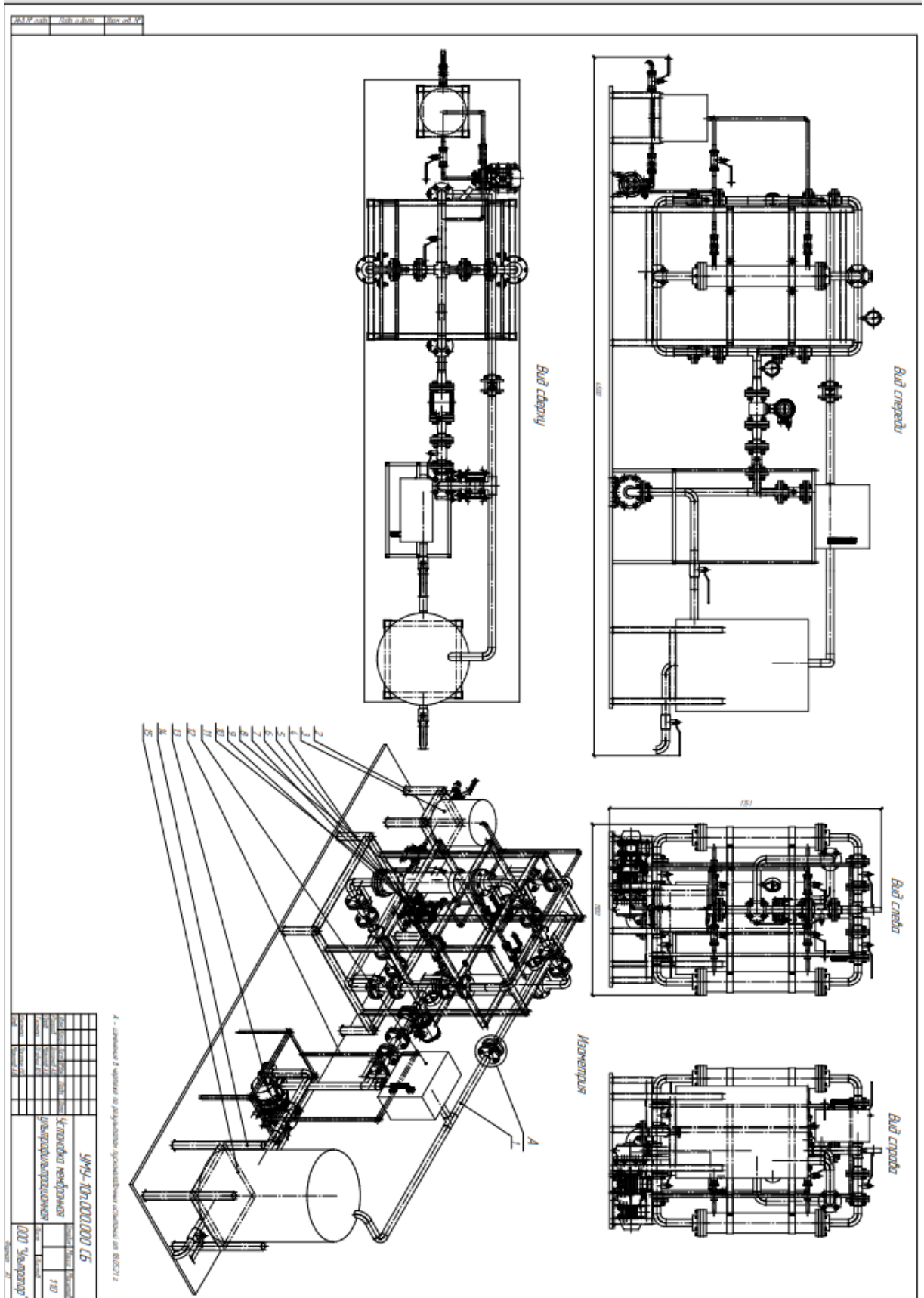
Техническое задание разработано:

Организация	Должность	Ф.И.О.	Подпись	Дата
ООО «Ультрапор»	Инженер-конструктор	Пахотин Н.Е.		08.10.2020

Техническое задание согласовано:

Организация	Должность	Ф.И.О.	Подпись	Дата
ООО «Ультрапор»	Директор	Флек С.Т.		08.10.2020
ООО «Ультрапор»	Инженер-конструктор	Пахотин Н.Е.		08.10.2020
ООО «Ивмашдеталь»	Директор	Коробов Н.Н.		08.10.2020

Опытная ультрафильтрационная мембранная установка УМУ-1. ОП



## Спецификация на опытную ультрафильтрационную мембранную установку

Формат	Зона	Поз.	Обозначение	Наименование	Кол.	Примечание
<i>Документация</i>						
A1			УМУ-10п.000.000 СБ	Сборочный чертёж		
				Сборочные единицы		
A2	1		УМУ-10п.001.000 СБ	Трубная обвязка	1	
A2	2		УМУ-10п.004.000 СБ	Рама бочки с пермиатом	1	
A2	4		УМУ-10п.002.000 СБ	Рама несущая	1	
A3	5		МФ-01.00 СБ	Модуль фильтровальный	2	
A2	12		УМУ-10п.005.000 СБ	Рама электрического щитка	1	
A2	14		УМУ-10п.003.000 СБ	Рама бочки с исходной жидкостью	1	
				Стандартные изделия		
A2	3			Бочка металлическая на 100 л.	1	
A2	6			Болт М16х1,5-6дх60 ГОСТ 7795-70	8	
A2	7			Шайба С 16.37 ГОСТ 10450-78	16	
A2	8			Скоба 2-140-Ст0 ГОСТ 24133-80	4	
A2	9			Гайка М16х1,5-6Н ГОСТ 5915-70	8	
A2	10			Электронасосный агрегат ХМ 1,5_10К5_0,55_2	1	
A2	13			Электронасосный агрегат ХМс 6,3_20К5-15_2	1	
A2	15			Бочка металлическая на 200 л.	1	
A2	11			Щит электрический IEK МКМ51-N-09-54	1	
<b>УМУ-10п.000.000 СБ</b>						
Изм. Лист		№ докум.		Подп.	Дата	
Разраб. Долганов А.В.						
Пробв. Маркелов А.В.						
Н.контр. Осадчий Ю.П.						
Утв. Пахотин Н.Е.						
				Установка мембранная		Лит.
				ультрафильтрационная		Лист
						Листов
						1
				000 "Ультрапор"		



УТВЕРЖДАЮ:  
Директор ООО «Ультрапор»

*С.Т. Флек*  
С.Т. Флек  
22.12.2020

### Акт 1

#### о проведении пуско-наладочного испытания

#### модуля ультрафильтрационного на прочность и герметичность


Город	<i>Иваново</i>		"	<i>21</i>	"	<i>декабря</i>		<i>2020</i>	г.
Комиссия в составе представителей: проектной и эксплуатационной организации									
<i>ООО «Ультрапор», директор А.В. Маркелов, научный руководитель Ю.П. Осадчий, инженер-конструктор Н.Е. Пахотин, исследователь-исполнитель А.В. Долганов</i>									
<i>(наименование организации, должность, инициалы, фамилия)</i>									
составили настоящий акт о проведении приемочного гидравлического испытания									
на прочность и герметичность									
модуля ультрафильтрационного (модуля)									
<i>(наименование объекта и номер пикетов на его границах,</i>									
<i>Диаметр уплотнительных соединений: 10 мм, 12,5 мм, 130 мм; материал сталь нержавеющая марки 12Х18Н10Т ГОСТ 5632-72</i>									
<i>длина трубопровода, диаметр, материал труб и стыковых соединений)</i>									
Указанные в рабочей документации величины расчетного внутреннего давления									
испытываемого модуля	$P_p =$	<i>0,5</i>	МПа	и испытательного давления					
$P_{и} =$	<i>1</i>	МПа.							
Измерение давления при испытании производилось техническим манометром класса									
точности	<i>2,5</i>	с верхним пределом измерений			<i>1,6</i>	МПа.			
Цена	давления шкалы манометра		<i>0,05</i>	МПа.					
Манометр был расположен выше оси трубопровода	на	$Z =$	<i>0,045</i>	м.					
При указанных выше величинах внутреннего расчетного и испытательного давлений испытываемого модуля показания манометра $P_{р.м.}$ и $P_{и.м.}$ должны быть соответственно:									
	$P_{р.м.} = P_p - Z/10 =$	<i>0,496</i>	МПа,		$P_{и.м.} = P_{и} - Z/10 =$	<i>0,996</i>	МПа.		
Допустимый расход потока жидкости через модуль,									
равен	<i>4</i>	м <sup>3</sup> /час.							
<b>ПРОВЕДЕНИЕ ИСПЫТАНИЯ И ЕГО РЕЗУЛЬТАТЫ:</b>									

Для испытания на прочность давление в модуле было повышено до					
$P_{н.м.} =$	1	МПа и поддерживалось в течение	10	мин., при этом не допускалось	
его снижение более чем на 0,05 МПа. После этого давление было снижено до значения					
внутреннего расчетного манометрического давления $P_{р.м.} =$			0,496	МПа и произведен	
осмотр узлов модуля (камерах); при этом утечек и разрывов не					
обнаружено и модуль был допущен для проведения дальнейшего испытания на					
герметичность.					
Для испытания на герметичность давление в модуле было повышено до					
величины испытательного давления на герметичность $P_t = P_{р.м.} + \Delta P =$				0,996	МПа,
отмечено время начала испытания		$T_n =$	10.35	ч.мин.	и начальный уровень воды в
мерном бачке	$h_n =$	10	мм.		
Испытания модуля производилось в следующем порядке:					
<p>Перед испытанием модуля сняли обе торцовые крышки. Вместо фильтрующих элементов в посадочные отверстия установили заглушки в виде пластиковых стержней диаметром 10 мм со штатными уплотнительными кольцами. Заглушили все штуцеры для отбора фильтрата.</p> <p>Затем установили торцовые крышки на место и заглушили выходное отверстие с одной стороны модуля. С другой стороны модуля в него подавали воду, выпуская воздух через воздушник. Затем при помощи насоса подняли давление до испытательного и выдерживали его в течение 10 минут. При этом следили за показаниями манометра: при наличии неплотностей давление падает. Затем испытания проводили с другой стороны.</p> <p>После этого проводили испытания герметичности внутренней полости кожуха воздушной опрессовкой. Для этого оставляли один штуцер для отвода фильтрата заглушенным, а через второй подавали воду, при помощи компрессора поднимали давление внутри корпусной части до испытательного и выдерживали его в течение 10 минут.</p> <p>Падение давления в этом случае указывает на пропуски во фланцевых соединениях крышек и корпуса, а также в сварных соединениях фланца и кожуха, которые следует устранить.</p>					
За время испытания модуля на герметичность давление в нем по показанию					
манометра было снижено до		0,996	МПа, отмечено время окончания испытания $T_k =$		
10.45	ч. мин. и конечный уровень воды в мерном бачке $h_k =$		10	мм. Объем воды,	
потребовавшийся для восстановления давления до испытательного, определенный по					
уровням воды		в мерном бачке, $Q =$		0	л.
Продолжительность испытания модуля на герметичность $T = T_k - T_n =$				10	мин.
Значение расхода воды, подкаченной в модуль во время испытания, равно:					
$q_n = Q/T =$	0	л/мин., что менее допустимого расхода.			


**РЕШЕНИЕ КОМИССИИ:**


Ультрафильтрационный модуль аттестован как опытный образец и может использоваться для создания установки для изготовления базовых масел

Представители проектной организации

 , Марнеков Александр Владимирович  
подпись Ф.И.О.


 , Олегаев С.Г.  
подпись Ф.И.О.

 , Пашин К.Е.  
подпись Ф.И.О.

 , Долганов А.В.  
подпись Ф.И.О.



УТВЕРЖДАЮ:  
Директор ООО «Ультрапор»

  
С.Т. Флек  
22.12.2020

## ПРОТОКОЛ

<b>Гидравлических испытаний на прочность и герметичность</b> <i>(Наименование пусконаладочных работ, мероприятия)</i>				
<b>1 Вид работ</b>	ПНИ			
<b>2 Система (оборудование)</b>	Гидравлический стенд с шестеренным насосом НШ-10, резервуаром и присоединительными трубопроводами <i>(Наименование и маркировка системы (оборудования) по проекту, часть системы (оборудования) на которой проводится испытание)</i>			
<b>3 Испытуемое оборудование</b>	Модуль ультрафильтрационный МУФ-1.ОП <i>(Насос, двигатель, реле, датчик, агрегат, устройство, присоединение и т.п., маркировка оборудования по проекту)</i>			
<b>4 Технические данные</b>	Тип: МУФ; №1, 2020 год, технические характеристики в приложении №1 к протоколу ПНИ <i>(Тип, заводской №, год изготовления, паспортные данные или № приложения к протоколу)</i>			
<b>5 Документы, определяющие объем и нормы испытаний</b>				
- РД 24.200.11-90 Сосуды и аппараты, работающие под давлением. Правила и нормы безопасности при проведении гидравлических испытаний на прочность и герметичность;				
- Проектная документация МУФ-1.ОП <i>Указать наименование и обозначение документов или № приложения к протоколу)</i>				
<b>6 Дата и время проведения ПНИ</b>		«21» декабря 2020 г. - «21» декабря 2020 г.		
<b>7 Результаты ПНИ (испытаний):</b>				
№ п/п	Содержание операции наладки, опробования	Приемочные критерии	Результаты испытания	Соответствие полученных результатов приемочным критериям
1	Осмотр установленного модуля ультрафильтрационного. Проверка отсутствия повреждений, вмятин, сколов на элементах модуля и присоединительной арматуры	Соответствие проведённой работы проекту. Отсутствие повреждений	Дефектов не выявлено	Соответствует приемочным критериям



2	Проверка надёжности резьбовых и фланцевых соединений модуля с арматурой гидравлического стенда	Обеспечена надёжность резьбовых и фланцевых соединений	По результатам проверки замечаний нет	Соответствует приемочным критериям
3	Проверка соответствия выполненного монтажа проектным ЭКД	Соответствие ЭКД проекту	По результатам проверки замечаний нет	Монтаж соответствует проектным ЭКД
4	Осмотр уплотнений фильтрующих элементов, проверка целостности трубчатых фильтрующих элементов	Целостность трубчатых фильтрующих элементов и уплотнительных колец	Замечаний нет	Соответствует приемочным критериям
5	Гидравлические испытания модуля повышенным давлением 1 МПа в течении 10 минут	Снижение давления более чем на $\Delta P = 0,05$ МПа	Уплотнения испытание выдержали. Значение $\Delta P$ во время испытания не изменилось.	Соответствует приемочным критериям
6	Воздушные испытания модуля повышенным давлением 1 МПа в течении 10 минут	Снижение давления более чем на $\Delta P = 0,05$ МПа	Уплотнения испытание выдержали. Значение $\Delta P$ во время испытания не изменилось.	Соответствует приемочным критериям
7	Опробование работы модуля по схеме в тангенциальном режиме	Соответствие работы заданному алгоритму	Замечаний нет	Работа модуля соответствует проектному алгоритму

### 8 Техническая характеристика контрольного модуля ультрафильтрационного:

Монтажная марка Тип фильтра	Направление потока жидкости		Длина фильтра, м
	Откуда	Куда	
<u>МУФ-1.ОП</u> <u>КУФЭ-1</u>	сверху	вниз	800
<u>МУФ-1.ОП</u> <u>КУФЭ-1</u>	снизу	вверх	800

### 9 Наладка и испытание контрольного модуля ультрафильтрационного:

9.1 Проведен внешний осмотр модуля в местах сварки и подключений. Проверено соответствие типа присоединительной арматуры ЭКД. Замечаний нет.

9.2 Произведена проверка подключения модуля к присоединительной арматуре  $D_y = 40$  мм. Маркировка арматуры и схема подключения соответствует ЭКД.

9.3 Измерение изменения давления в контрольных точках манометром на 1МПа:

Обозначение и тип фильтра	Давление не менее, МПа		Допустимое значение падение давления, не менее МПа
	Подача сверху	Подача снизу	
<u>МУФ-1.ОП</u> <u>КУФЭ-1</u>	1	1	0,05

По результатам испытаний – замечаний нет.

## 10 Принятые сокращения

КУФЭ Керамический ультрафильтрационный элемент

МУФ модуль ультрафильтрационный

НШ - насос шестеренный

ПНИ - пуско-наладочные испытания

ЭКД - эскизная конструкторская документация

## 11 Средства измерительной техники и испытательное оборудование

Наименование прибора, оборудования	Тип прибора	№ прибора	Дата поверки	Дата очередной поверки
Манометр	Радиальный ДК63мм 0-16 кгс/см <sup>2</sup> , M12x1,5	45950133	07.10.2020	07.10.2021
Стенд гидравлический	Опрессовщик электрический DSY60 Hongli	0290	17.07.2019	17.07.2021

**12 Заключение**

По результатам проведённых пусконаладочных испытаний, модуль ультрафильтрационный выдержал гидравлические испытания на прочность и герметичность, соответствует требованиям эскизной конструкторской документации и пригоден к эксплуатации

*(Вывод о соответствии системы (оборудования) приемочным критериям, рекомендации по устранению несоответствий или №№ приложений к протоколу)*

Работы (испытания) провели:

 , Маринков Александр Владимирович  
подпись Ф.И.О.


 , Олег Г.О.  
подпись Ф.И.О.

 , Пашин К.Е.  
подпись Ф.И.О.

 , Долганов А.В.  
подпись Ф.И.О.



УТВЕРЖДАЮ:  
Директор ООО «Ультрапор»

 С.Т. Флек  
15.05.2021

## Программа и методика испытаний

### «Приемо-сдаточные испытания прототипа пластичной смазки»

**Основания для проведения испытаний:** договор 3642ГС1/60673 от 06.08.2020 с ФСИ на проведение НИОКР на тему: Разработка, изготовление и испытание опытной установки по изготовлению базового сырья и изготовление прототипа пластичных смазочных материалов из отработанных масел

**Вид научного результата:** методические рекомендации

**Срок завершения НИОКР:** август 2021 г.

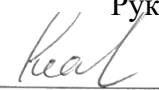
**Срок представления НИОКР заказчику:** август 2021 г.

**Головной исполнитель:** ООО «УЛЬТРАПОР» г. Иваново.


**Соисполнители:** ООО Межкафедральная лаборатория «Качество», г. Иваново.

### Представители предприятия разработчика и соисполнителя:


Руководитель проекта

  
подпись Маркелов А.В.

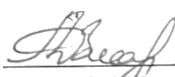
Научный руководитель проекта

  
подпись Осадчий Ю.П.

Инженер-конструктор проекта

  
подпись Пахотин Н. Е.

Исследователь-исполнитель проекта

  
подпись Долганов А.В.

Директор ООО Межкафедральная лаборатория «Качество»

  
подпись Куликов С.Л.

## Содержание программы

### Объект испытаний

Пластичная смазка с кальциевым комплексным загустителем, фосфорной кислотой, присадками и основой в виде очищенного отработанного масла

### Цель испытаний

Возможность использования полученного образца прототипа пластичной смазки по назначению

### Требования к программе

Наименование измеряемого показателя:

1. Внешний вид, цвет
2. Пенетрация при 25°C с перемешиванием, мм\*10<sup>-1</sup>
3. Температура каплепадения, °C
4. Предел прочности при температуре 80°C, Па
5. Вязкость эффективная при температуре 0°C и среднем градиенте скорости деформации сдвига 10с<sup>-1</sup>, Па\*с
6. Коллоидная стабильность, %
7. Массовая доля свободной щелочи в пересчете на NaOH, %
8. Массовая доля воды, %
9. Массовая доля механических примесей, %
10. Коррозионное воздействие на металл

### Требования к программной документации

В состав программной документации входят:

ГОСТ 23510-79. Смазка УНИОЛ-2. Технические условия

### Средства и порядок испытаний

Термометры по ГОСТ 400-80, типа ТН-4 в комплекте с гильзами и чашечками из латуни

Прибор по ГОСТ 1440-78 для определения пенетрации

Прочномер СК

Вискозиметр капиллярный автоматический АКВ-2

Аппарат для определения коллоидной стабильности

## Методы испытаний

Наименование показателя	Метод испытания
Внешний вид, цвет	Для определения внешнего вида смазку наносят шпателем на пластинку из бесцветного прозрачного стекла по ГОСТ 111-90 или другой марки. Размер пластинки (60x60±10) мм. Слой наносимой смазки должен быть 1-2 мм. Испытуемую смазку рассматривают в естественном отраженном свете невооруженным глазом. Смазка представляет собой однородную гладкую мазь от светло- до темно-коричневого цвета. Наличие пузырьков воздуха браковочным признаком не служит.
Температура каплепадения	По <u>ГОСТ 6793-74</u>
Пенетрация при 25 °С с перемешиванием (60 двойных тактов)	По <u>ГОСТ 5346-78</u> , метод В
Предел прочности, Па (гс/см <sup>2</sup> ):	По <u>ГОСТ 7143-73</u> , метод Б
Термоупрочнение при 120 °С, %,	По <u>ГОСТ 7143-73</u> , метод А
Вязкость эффективная при 0 °С и среднем градиенте скорости деформации 10 с, Па·с (П)	По <u>ГОСТ 7163-84</u>
Массовая доля воды, %	По <u>ГОСТ 2477-65</u>
Массовая доля свободной щелочи в пересчете на NaOH, %	Массовую долю свободной щелочи в смазке определяют по <u>ГОСТ 6707-76</u> со следующим дополнением: для растворения навески смазки применяют 30 см толуола по <u>ГОСТ 5789-78</u> или нефтяного толуола по <u>ГОСТ 14710-78</u> и 30 см раствора этилового ректифицированного технического спирта с массовой долей 60% высшей очистки по <u>ГОСТ 18300-87</u> . Раствор титруют горячим непосредственно после растворения смазки.
Массовая доля механических примесей	По <u>ГОСТ 6479-73</u>
Коллоидная стабильность, % выделившегося масла	По <u>ГОСТ 7142-74</u>

ООО «УЛЬТРАПОР»  
Рециклинг отработанных нефтепродуктов



ИНН/КПП 3702243923/370201001  
153021, Ивановская область, г. Иваново,  
Красноярская ул., д. 84  
ultrapore@mail.ru

## АКТ

### О внедрении результатов диссертационной работы Маркелова Александра Владимировича

*Настоящим актом удостоверяется, что в результате диссертационного исследования Маркелова А.В. в производственный процесс внедрена опытно-промышленная установка по регенерации отработанных масел производительностью 400 тонн в год. Предполагаемый срок окупаемости проекта 2,5 года при капитальных затратах в 4837,7 тыс. руб. (четыре миллиона восемьсот тридцать семь тысяч семьсот рублей). Расчетный годовой экономический эффект от внедрения опытной установки составляет 1236,18 тыс. руб. (один миллион двести тридцать шесть тысяч сто восемьдесят рублей).*

Председатель комиссии  
Гл. инженер ООО «Ультрапор»

  
С.Т. Флек  
  
А.А. Уткин

**Члены комиссии:**  
Начальник производства  
ООО «Ультрапор»  
Вед. экономист ООО «Ультрапор»

  
С.В. Иванов  
  
В.К. Корси

УТВЕРЖДАЮ:  
ДИРЕКТОР ООО  
«УЛЬТРАПОР»



  
С.Т. ФЛЕК

2» января 2022

МИНОБРНАУКИ РОССИИ  
Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего образования  
«Ивановский государственный  
химико-технологический университет»

Межкафедральная лаборатория «Качество»

Шереметевский пр., д. 7, г. Иваново, 153000

Тел.: (4932) 32 15 36      E-mail: kasho@ivkor.com  
Факс: (4932) 41 61 48      http://www.ivch.com

ОКПО 10704566 ОГРН 1133702012389  
ИНН 3702695678 КПП 370201567

## Протокол № 23/2021

Заказчик: ООО «Ультрапор»

Объект: Пластичная смазка

Адрес: г. Иваново, Шереметевский  
проспект, д.7

Дата проведения анализов: 25.06.2021

№ \_\_\_\_\_  
На № 476 от 9.06.2021г

### Климатические условия при проведении испытаний

Температура воздуха 27 °С. Влажность воздуха 32 %. Атмосферное давление 753 мм. рт. Ст

Цель измерений (испытаний): Приемо-сдаточные  
(приемо-сдаточные, эксплуатационные)

Нормативные и технические документы на соответствие требований которых проведены измерения (испытания) ГОСТ 23510-79 Смазка УНИОЛ-2. Технические условия  
Наименование НТД

#### 1. Результаты измерений

Наименование измеряемого показателя	Значения показателей		Соответствие
	Смазка УНИОЛ-2 ГОСТ 23510-79	Образец пластичной смазки	
1	2	3	4
Внешний вид, цвет	Однородная гладкая мазь от светло- до темно-коричневого цвета	Однородная гладкая мазь от светло- до темно-коричневого цвета	Соответствует
Пенетрация при 25°С с перемешиванием, мм*10 <sup>-1</sup> , в пределах	330-380	330-380	Соответствует
Температура каплепадения, °С, не ниже	205	215	Соответствует
Предел прочности при температуре 80°С, Па, в пределах	100-300	200-350	Соответствует
Вязкость эффективная при температуре 0°С и среднем градиенте скорости деформации сдвига 10с <sup>-1</sup> , Па*с, не более	110	110	Соответствует
Коллоидная стабильность, %, не более	12,0	12,0	Соответствует
Массовая доля свободной щелочи в пересчете на NaOH, %, не более	0,2	0,2	Соответствует
Массовая доля воды, %, не более	0,10	0,10	Соответствует
Массовая доля механических примесей, %, не более	0,1	0,05	Соответствует



2. Измерения проводились приборами

№№ п/п	Тип прибора	Заводской номер	Метрологические характеристики		Дата проверки		Орган Государственной метрологической службы, выдавшей свидетельство
			Диапазон измерений	Класс точности	Последняя	Очередная	
1	Термометры по ГОСТ 400-80, типа ТН-4 в комплекте с гильзами и чашечками из латуни	№354756	От 0 до 150° С	±1,0 (для диапазонов измерения от 0 до 210 включ.)	04.09.2020	04.09.2021	ФБУ «Ивановский ЦСМ»
2	Прибор по ГОСТ 1440-78 для определения пенетрации	№ 3547	от 0 до 400 единиц	Класс точ. 3	24.04.2020	24.04.2022	ФБУ «Ивановский ЦСМ»
3	Прочномер СК	№ 456372	60-250 кПа	Класс точ. 5	12.03.2020	12.03.2023	ФБУ «Ивановский ЦСМ»
4	Вязкозиметр капиллярный автоматический АКВ-2	№ 78362	Па·с Св. 2 до 64 Св. 64 до 250 Св. 250 до 1300 Св. 1300 до 2300 Св. 2300 до 4750 Св. 4750 до 5500	Па·с 8 32 160 277 540 614	14.02.2019	14.02.2024	ФБУ «Ивановский ЦСМ»
5	Аппарат для определения коллоидной стабильности	№ 45456	1-30%	Доверительная вероятность 95%	04.02.2020	04.02.2023	ФБУ «Ивановский ЦСМ»

**Заключение:** Показатели исследуемого образца соответствуют пластичной смазке УНИОЛ-ГОСТ 23510-79

Измерения (испытания провели) Директор МКЛ «Качество»  С.Л. Кулико  
Должность подпись ФИО

Ст. лаборант МКЛ «Качество»  И.Л. Протасов  
Должность подпись ФИО

Протокол проверил Директор МКЛ «Качество»  С.Л. Кулико  
Должность подпись ФИО

