



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)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Иваново – 2022

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Ивановский государственный политехнический университет», г. Иваново

Научный консультант: Заслуженный деятель науки Российской Федерации, академик РААСН, доктор технических наук, профессор
Федосов Сергей Викторович

Официальные оппоненты: Каграманов Георгий Гайкович
доктор технических наук, профессор
ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева»,
заведующий кафедрой «Мембранные технологии»

Лазарев Сергей Иванович

доктор технических наук, профессор,
ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный
технический университет»,
заведующий кафедрой «Прикладная
геометрия и компьютерная графика»

Скурыгин Евгений Федорович

доктор физико-математических наук, профессор
ФГБОУ ВО «Ярославский государственный
технический университет», профессор кафедры
«Прикладная математика и вычислительная
техника»


Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Владимирский государственный университет имени А.Г. и Н.Г. Столетовых», г. Владимир

Защита состоится «07» октября 2022 г. в 10.00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.355.01. при федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Ивановский государственный политехнический университет» по адресу: 153000, Иваново, пр. Шереметевский, 21. ауд. У-109.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Ивановского государственного политехнического университета (www.ivgpi.com)

Автореферат диссертации разослан «__» _____ 2022 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
д.т.н., доцент



Л.А. Опарина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследований

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. Эксплуатация строительно-дорожной техники, автомобилей и оборудования приводят к образованию большого количества отработанных моторных, трансмиссионных, индустриальных и гидравлических масел.

Наиболее рациональным направлением в решении современных экологических проблем представляется практическая реализация концепции предотвращения загрязнения, поскольку колоссальные затраты на устранение возникших загрязнений и невозможность предвидеть и устранить все их последствия целиком и полностью оправдывают разработку более безопасных технологий и создание принципиально нового оборудования.

Важнейшее условие организации малоотходного производства — наличие системы обезвреживания неиспользуемых отходов, в первую очередь токсичных неразрывно связано с процессами мембранного разделения, таких как микрофильтрация (МФ), ультрафильтрация (УФ), нанофильтрация (НФ), которые эффективнее и экономичнее обычных методов разделения. В последнее время во всем мире баромембранные (БМ) технологии 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.

Таким образом, выбор технологических параметров и моделирование процессов разделения отработанных технических жидкостей, которые представляют собой водомасляные системы, определение изменения их свойств, разработка методики инженерного расчета параметров процессов и аппаратов БМ разделения для создания малоотходных технологий, является актуальным.

Степень разработанности темы исследования

Значительное внимание уделено рассмотрению вопросов обеспечения параметров БМ разделения, выбору и проектированию мембранных аппаратов и систем для решения конкретных технологических задач в работах Р. Берда, С-Т Хванга, К. Каммермейера, Н.А. Плате, Ю.И. Дытнерского, Г.Г. Каграманова, С.В. Федосова, Р.Г. Кочарова, 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 и др. Рассмотрены тенденции совершенствования оборудования в зависимости от параметров обрабатываемых сред, масштабов процесса и требований к конечному продукту.

На основании проведенного анализа научных трудов российских и зарубежных ученых следует вывод о том, что достаточно 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 водомасляных систем (ВМС) в зависимости от параметров обрабатываемых сред, технологических режимов, масштабов процесса и требований к конечному продукту.

Цели и задачи 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.

Данная цель соответствует паспорту специальности по 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.

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.

Объектами исследования являлись 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 дорожной и строительной техники, сточные промышленные воды, содержащие нефтепродукты, жировые и мылосодержащие вещества, ПАВы традиционно применяемые при производстве железобетонных конструкций.

Предметом исследования являются закономерности массопереноса жидких сред через полупроницаемую перегородку

Научная гипотеза, выносимая на защиту: предположение о возможности применения методов 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.

Научная новизна работы:

- 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;

- исследованы основные физико-химические процессы в пограничном слое «жидкость - твердое тело» дающие возможность прогнозировать осадкообразование по длине трубчатого мембранного модуля при ультрафильтрации водомасляных систем;

- 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;

- 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;

- 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;

- 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;

- 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;

- 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 и практическая значимость работы состоит в разработке научных основ моделирования и расчета баромембранных 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 решать

задачи по повышению эффективности, проектированию и модернизации ультрафильтрационных аппаратов. Для данных БМ процессов и аппаратов разработан ряд алгоритмических и программных средств реализации нового подхода в практике моделирования и расчета.

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 образования осадка 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) и полезные модели РФ (№126959, №129926, №161201 № 191308 РФ).

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.

Методологической основой диссертационного исследования послужили научные разработки отечественных и зарубежных ученых в области баромембранного разделения водных растворов, концентрации ценных компонентов и увеличения срока службы полимерных мембран, апробированные методы математического моделирования, регрессионного анализа, стандартные методы физико-химического анализа объектов исследования. 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.

Информационная база исследования включает научные источники зарубежных и российских авторов в виде монографий, публикаций в периодической печати, материалов научных конференций, электронных ресурсов. В числе информационных источников использованы законодательные и нормативные акты РФ по вопросам стратегического развития и критических технологий, охраны окружающей среды. В основу диссертации положены результаты анализа проблем исследования, проведенных экспериментов на разработанной опытной установке.

Положения, выносимые на защиту:

- обобщенный 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 для рассматриваемых систем;

- 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.

Степень достоверности научной гипотезы, выводов и рекомендаций подтверждается использованием апробированных методов математического моделирования процессов массопереноса; удовлетворительной сходимостью результатов аналитических расчетов с экспериментальными данными; сопоставлением полученных результатов с опубликованными результатами исследований других авторов; использованием стандартных методов и средств измерения параметров.

Личное участие автора 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. Автор непосредственно принимал участие при конструировании опытной баромембранной установки, разработке технологических режимов эксплуатации, опытно-промышленной проверке и внедрении технологии в промышленном масштабе.

При его участии подготовлены и опубликованы материалы исследований в журналах, рекомендованных ВАК РФ, подготовлены и получены патенты на изобретения.

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

«Информационная среда вуза» (Иваново, 2010, 2011, 2012, 2013, 2014, 2015, 2016); «Экология. Риск. Безопасность» (Курган, 2010); «Инновации в транспортном комплексе. Безопасность движения. Окружающая среды» (Пермь, 2010); «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); Международного Симпозиума по Трибологии YarTribNord 2021(Ярославль, 2021); «XVI Минский международный форум по тепломассобмену» (Минск, 2022).

Публикации По материалам диссертации опубликовано 70 печатных работ, 29 публикаций 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 страницы машинописного текста, в число которых входят 116 рисунков и 66 таблиц.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи, представлена научная новизна и практическая значимость.

Часть I - Основы теории и расчета процессов ультрафильтрации дисперсных жидкостей, содержащие высокомолекулярные соединения

В первой главе проведен анализ современного состояния и проблем развития ультрафильтрации промышленных жидких отходов, содержащие высокомолекулярные соединения. Рассмотрены основные виды жидких промышленных отходов, содержащие высокомолекулярные соединения, методы их переработки и связанные с этим проблемы.

Отмечена роль баромембранных процессов в современном промышленном производстве и проанализированы перспективные виды технологических процессов и оборудование для ультрафильтрации жидких коллоидных систем.

Проанализированы исследования отечественных и зарубежных научных школ в области массообмена вблизи селективно-проницаемых поверхностей, проникание и диффузию, гидродинамический поток, равновесные соотношения, коэффициенты массопереноса, методы решения задач оптимизации.

На рисунке 1 представлена упрощенная схема процесса, протекающего вблизи селективного слоя мембраны.

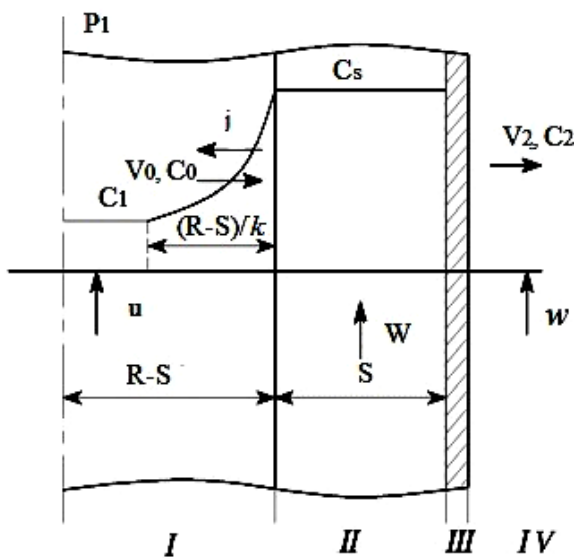


Рис. 1 - Схема процесса ультрафильтрации:
 I – исходная коллоидная система; II – слой осадка (геля); III – мембрана; IV – пермеат; S – пограничный слой; R – радиус трубчатой мембраны; u – средняя скорость потока; W – скорость в пограничном слое; V – поперечная скорость потока под действием движущей силы; P – рабочее давление над мембраной; C – концентрация примесей; j – диффузионный поток от поверхности мембраны в ядро потока; значение индексов: 0 – в ядре потока; 1 – в диффузионном слое; 2 – в пермеате; s – в пограничном слое.

Недостатком баромембранных процессов являются затраты на эксплуатационные расходы, значительная часть которых является результатом мер по борьбе с образованием осадка на поверхности мембран, что приводит к усложнению конструкции аппаратов и росту энергопотребления.

При разделении жидкостей через поры мембраны преимущественно проходит растворитель V_2 с концентрацией C_2 , а концентрация растворенного вещества в пограничном слое увеличивается C_s . Она будет увеличиваться до тех пор, пока диффузионный поток J из пограничного слоя S в разделяемый поток u не уравновесится потоком растворенного вещества через мембрану, т.е. не наступит динамическое равновесие. Образование слоя осадка или геля на поверхности мембраны вызывает рост сопротивления и снижение потока через поры мембраны, а значит, и уменьшение производительности процесса.

Анализ представленных научных работ показывает, что существует большое количество подходов и методов для описания процессов массопереноса в мембране, которые учитывают влияние осадкообразования. Многие модели достаточно точно описывают характер массопереноса через пористую перегородку, но для их использования необходимо большое количество исходных данных, многие из которых получаются в ходе сложных предварительных экспериментов.

Представляет интерес разработки такой методики расчета ультрафильтрации, которая позволит определять основные характеристики, как для нестационарного, так и для установившегося режимов при минимальном количестве входных данных.

На основании проведенного информационно-аналитического обзора определены основные направления, сформулирована гипотеза, цель, проблема и задачи исследования

Во второй главе приведены методология исследования и моделирование процессов ультрафильтрации жидких коллоидных систем.

В настоящей работе общая методология исследования выполняется поэтапно, а ее структура представлена в виде взаимосвязанной схемы (рис.1).

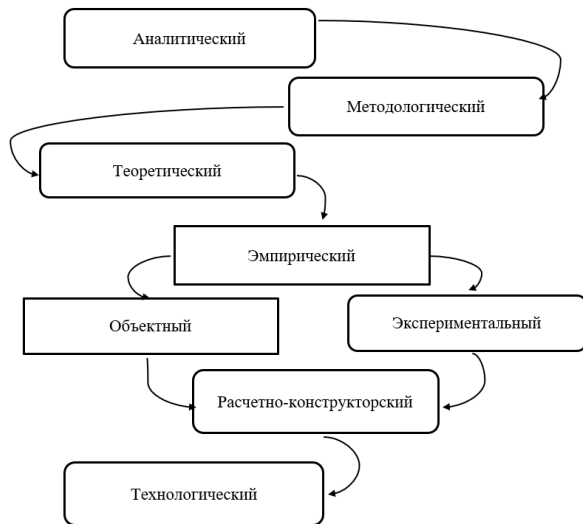


Рис.2 - Структурно-иерархическая схема методологии научного исследования

С помощью предложенной схемы возможно определить концептуальное изложение цели, содержание, методы исследования, обеспечивающие получение максимально объективной, точной, систематизированной информации о происходящих процессах и явлениях.

Для этого необходимо разработать ряд математических моделей и инженерных расчётных методик, обозначенных на рисунке 3 красным цветом, которые вместе с существующими теоретическими представлениями и методами (обозначены зелёным цветом – рис. 3) образуют полный набор научно-теоретических инструментов предложенной методологии (рис. 3).

В пределах каждого интервала процесс рассматривается как стационарный. Таким образом, координата конца первого отрезка является координатой начала, следующего и т.д.

Приведенная методология теоретического исследования процесса ультрафильтрации позволила получить закономерности влияния величины удельной производительности мембран на потери давления в аппарате трубчатого типа, с учетом физико-химических свойств очищаемой жидкости и технологических параметров установки и мембран:

$$p(s) = p_0 - \frac{(p_0 - A_0)}{\sqrt{A_p}} \cdot [1 - ch(\sqrt{A_p} \cdot s)] + J_p(0) \cdot \sqrt{A_p} \cdot s \cdot sh(\sqrt{A_p} \cdot s); \quad (3)$$

$$J_p(s) = \frac{p_0 - A_0}{\sqrt{A_p}} \cdot sh(\sqrt{A_p} \cdot s) + J_p(0) \cdot ch(\sqrt{A_p} \cdot s), \quad (4)$$

В уравнениях (3) и (4) используются безразмерные переменные.

$$p = \frac{P_H - P_K}{\Delta P}, \quad (5)$$

где P_H , P_K – давление соответственно на входе и выходе мембранного модуля;

ΔP – избыточное давление на мембране.

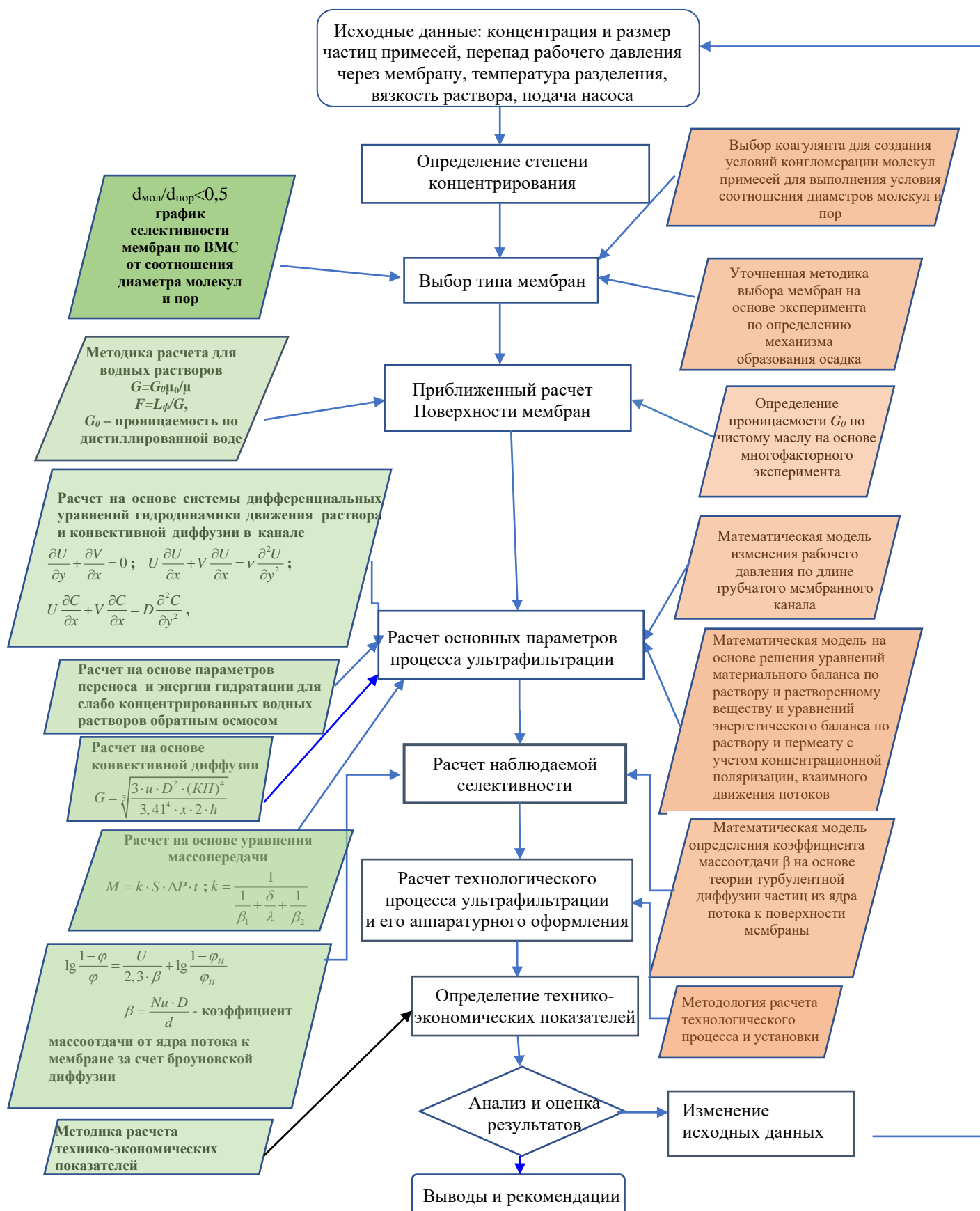


Рис. 3 - Методология исследования и разработки процессов ультраfiltrации водомасляных систем

Площадь в безразмерном виде, записанная через удельную проницаемость (коэффициент фильтрации)

$$s = \frac{K_f \cdot \Delta P}{q_f} \cdot F_m = \frac{K_f \cdot \Delta P}{q_f} \cdot x \cdot 2 \cdot \pi \cdot R \cdot n_{tr}, \quad (6)$$

где K_f – удельная проницаемость мембраны (коэффициент фильтрации),

$$\frac{m^3}{m^2 \cdot c \cdot Pa};$$

F_m – площадь мембраны, m^2 ;

x – продольная координата трубчатой мембраны, m ;

n_{tr} – число трубчатых элементов в модуле, ед.;

q_f – объемный поток разделяемой жидкости, m^3/c .

Безразмерное значение изменения перепада давления через мембрану

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

$$A_p = \frac{8 \cdot \mu \cdot q_f}{\pi \cdot R^4 \cdot n_{tr} \cdot \Delta P} \cdot \frac{1}{2 \cdot l \cdot \pi \cdot R \cdot n_{tr}} \cdot \frac{q_f}{K_f \cdot \Delta P}, \quad (7)$$

где μ – коэффициент динамической вязкости компонента, $Pa \cdot c$;

Безразмерный параметр A_0 учитывает влияние осмотического давления

$$A_0 = \frac{\pi'_f \cdot \varphi}{1 - \varphi} \cdot c_p, \quad (8)$$

где π'_f – осмотическое давление;

φ – селективность мембраны.

Безразмерная объемная скорость в потоке пермеата:

$$J_p = \frac{q_p}{q_f}. \quad (9)$$

На характеристики процесса ультрафильтрации, а значит и на эффективность работы аппарата в целом большое влияние оказывают гидравлическое сопротивление потоку в напорном и дренажном каналах. Для его определения воспользуемся энергетическим балансом, учитывающим изменение гидростатического давления по длине этих каналов 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. 4):

$$P_{1a} \int_0^{R(a)} u(y) dy = P_{1e} \int_0^{R(e)} u(y) dy + \Delta P_{1g} \cdot u \cdot R + P_1 \cdot V_0 \cdot l, \quad (10)$$

$$P_{2a} \int_0^{h(a)} w(y) dy = P_{2e} \int_0^{h(e)} w(y) dy + \Delta P_{2g} \cdot w \cdot h + P_2 \cdot V_2 \cdot l, \quad (11)$$

где ΔP_g – потери давления на трение и местные сопротивления (работа диссипации).

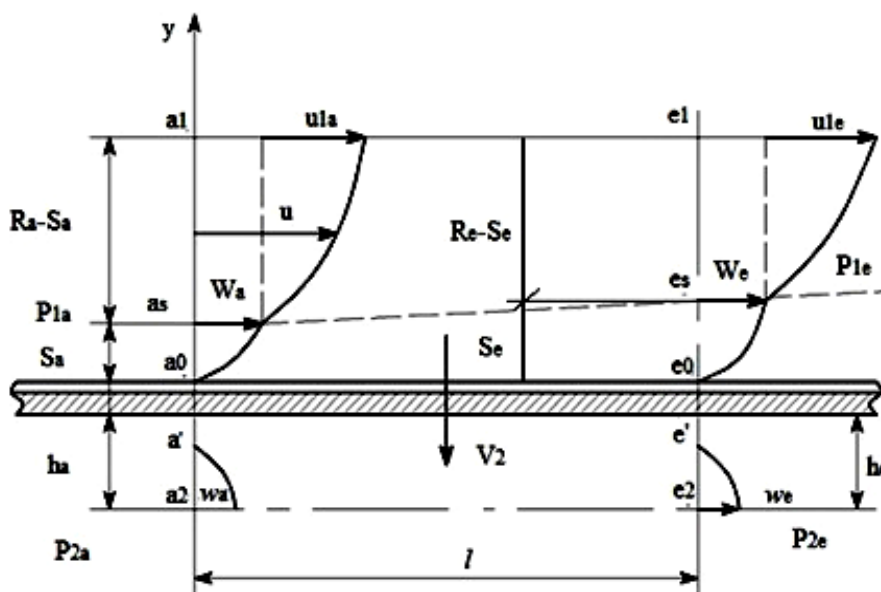


Рис. 4 - Схема к выводу уравнений материального баланса раствора и растворенного вещества: u - скорость потока раствора, м/с; W – скорость движения геля, м/с; w – скорость пермеата, м/с; индексами обозначены: 0 – осадок у поверхности мембраны; 1 – ядро потока; 2 – пермеат; а – начало участка; е – конец участка

$$P_{1a} \int_0^{R(a)} u(y) dy = P_{1e} \int_0^{R(e)} u(y) dy + \Delta P_{1g} \cdot u \cdot R + P_1 \cdot V_0 \cdot l, \quad (10)$$

$$P_{2a} \int_0^{h(a)} w(y) dy = P_{2e} \int_0^{h(e)} w(y) dy + \Delta P_{2g} \cdot w \cdot h + P_2 \cdot V_2 \cdot l, \quad (11)$$

где ΔP_g – потери давления на трение и местные сопротивления (работа диссипации).

В результате решения системы уравнений, изложенной в работе, получены выражения для определения диффузии от пограничного слоя в ядро потока J , значения поперечной составляющей скорости движения потока в напорном канале V_0 и скорости образования осадка σ от величины пограничного слоя:

$$j = V_2 \cdot \rho_2 \cdot \frac{\left[C_s - \left(\frac{\rho_s}{\rho_2} \right) \cdot C_2 \right]}{\rho_s}; \quad (12)$$

$$V_0 - \frac{j}{C_s} = \frac{\left[u_{1a} \cdot C_a \cdot (R - S_a) - u_{1e} \cdot C_e \cdot (R - S_e) \right]}{l \cdot C_s}; \quad (13)$$

$$\sigma = V_0 - \frac{j}{C_s} - \frac{V_2 \cdot C_2}{C_s} - (\bar{w}_1 \cdot S)_x. \quad (14)$$

В литературном обзоре было показано, что достаточно хорошо исследованы и изучены явления концентрационной (КП) и гелевой поляризации (ГП) – это обратимые и стационарные явления. Влияние их на процесс ультрафильтрации можно уменьшать различными методами.

Однако на практике часто наблюдается непрерывное снижение производительности. Причиной неуклонного падения проницаемости является образование осадков (отложений) на поверхности мембраны.

Общей теории этих процессов не существует, поэтому в инженерных расчетах пользуются экспериментальными методами оценки падения производительности мембраны.

В результате проведенного анализа отечественной и зарубежной научной литературы можно сделать вывод о том, 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.

В диссертационной работе было установлено, что наиболее вероятно осаждение частиц, обладающих некоторой инерционностью по отношению к увлечению турбулентными пульсациями, размер которых удовлетворяет неравенству

$$0,134 \sqrt{\frac{R \cdot \mu}{\rho_c u^*}} \leq d_c \leq 13,4 \sqrt{\frac{R \cdot \mu}{\rho_c u^*}}, \quad (15)$$

где ρ_c – плотность частицы загрязнений.

В рабочей зоне массообменного мембранного аппарата одной из важных характерных областей является пограничный слой жидкости, от достоверности описания которого зависит точность расчетов диффузионных и массовых потоков, необходимых для вычисления эффективности процессов разделения. В диссертационной работе были определены коэффициенты массоотдачи для трех основных моделей описывающих образование пограничного слоя при турбулентном режиме течения: двухслойной модели Прандтля; трехслойной модели Кармана; модернизированной трехслойной модели Ландау и Левича.

Коэффициент массоотдачи для двухслойной модели Прандтля

$$\beta_d = \frac{u^*}{(1 + \omega_E \tau_p) \left[R_1 Sc_{Бр} + \frac{1}{\chi} \ln \left(\frac{R_\delta}{R_1} \right) \right]}, \quad (16)$$

где ω_E - угловая частота турбулентных низкочастотных пульсаций энергоемких вихрей, c^{-1} ;

τ_p - время релаксации, с;

$Sc_{Бр}$ - критерий подобия Шмидта;

χ – константа Прандтля, $\chi = 0,4$;

$R_\delta = \frac{u^* \cdot \delta}{\nu}$ – безразмерная толщина турбулентного пограничного слоя;

$R_1 = \frac{u^* \cdot \delta_1}{\nu}$ – безразмерная толщина вязкого подслоя (в модели Прандтля

$$R_1 = 11,6);$$

u^* - динамическая скорость вязкого подслоя.

Коэффициент массоотдачи для трехслойной модели Кармана

$$\beta_d = \frac{u^*}{5 \cdot (1 + \omega_E \tau_p) \left[Sc_{Бр} + 1,79 + 0,5 \ln \left(\frac{R_\delta}{30} \right) \right]}, \quad (17)$$

Коэффициент массоотдачи для модели Ландау-Левича, подтвержденной Дайслером и Ханратти

$$\beta_d = \frac{u^*}{(1 + \omega_E \tau_p) Sc_{Бр}^{2/3} \left[5,39 + 2,5 \ln(R_\delta) \right]}. \quad (18)$$

Установлено удовлетворительное согласование с известными экспериментальными данными в широких диапазонах критерия Шмидта.

В третьей главе проведена экспериментальная оценка процессов баромембранного разделения водомасляных систем. Целью экспериментального исследования является определение влияния различных входных параметров на процесс ультрафильтрации отработанных водомасляных систем (ВМС), что позволило 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 был сделан выбор объектов, методик и оборудования для проведения экспериментальных исследований и 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 турбидиметрии;
- созданы экспериментальные установки по разделению на компоненты отработанных ВМС, позволяющие исследовать влияние рабочего давления, температуры среды и скорости потока на кинетику процесса УФ.

Схема экспериментальной баромембранной установки представлена на рисунке 5.

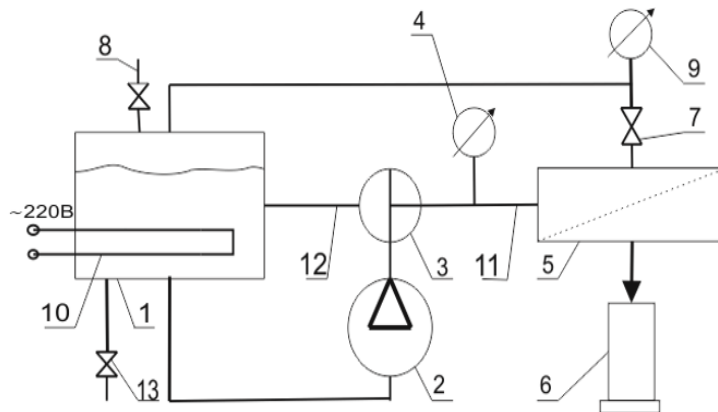


Рис. 5 – Принципиальная схема лабораторной ультрафильтрационной установки: 1 - резервуар с отработанным моторным маслом; 2 - насос, 3-трехходовой кран; 4,9 - манометры соответственно на входе и выходе из фильтрующего модуля; 5 – ультрафильтрационный модуль; 6 - мерная колба с пермеатом; 7 - запорная арматура; 8 – кран для залива отработанного масла; 10 – нагревательный прибор; 11 – напорная магистраль; 12 - байпасная магистраль; 13 – вентиль сливной

Проведенные экспериментальные исследования показали, что производительность мембран во многом зависит от структуры микропористого слоя и его свойств (рис.6).

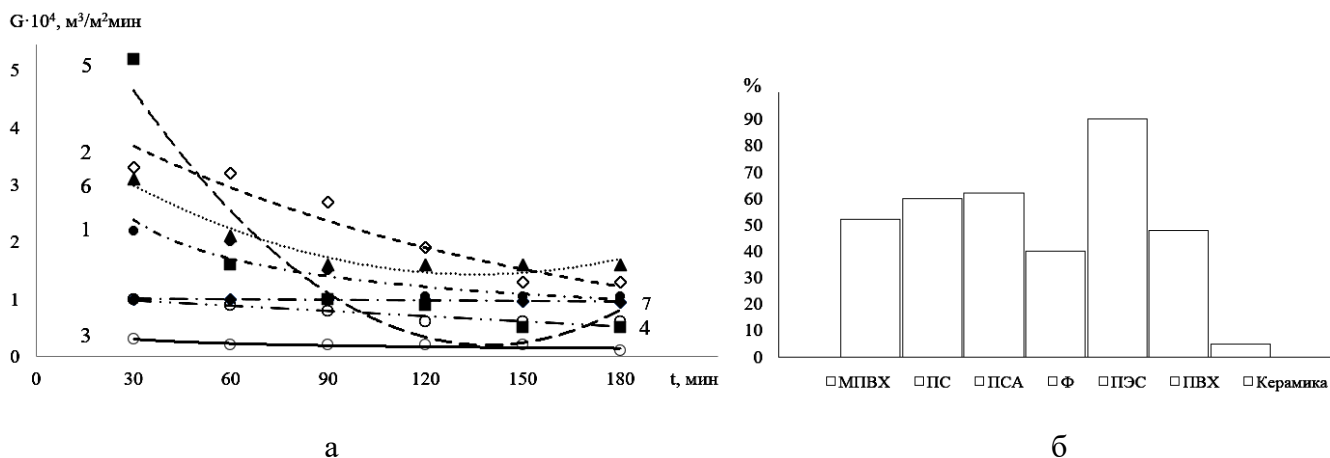


Рис. 6 - Динамика изменения проницаемости мембран с различными материалами активного слоя от времени: а – количественные показатели; б – качественные показатели; 1 – МПВХ; 2 – ПС; 3 – ПСА; 4 – Ф; 5 – ПЭС; 6 – ПВХ; 7 – керамика 0,05 мкм

Данные по удельной производительности мембран свидетельствуют о том, что мембраны из фторопласта и керамики показали наименьшее падение производительности на 40% и 5% соответственно. Поэтому этот тип мембран наиболее целесообразно применять при разделении отработанных моторных масел.

В результате экспериментальных исследований был сделан вывод о том, что для данных условий процесса разделения повышение температуры, является наилучшим способом интенсификации процесса ультрафильтрации (рис. 7).

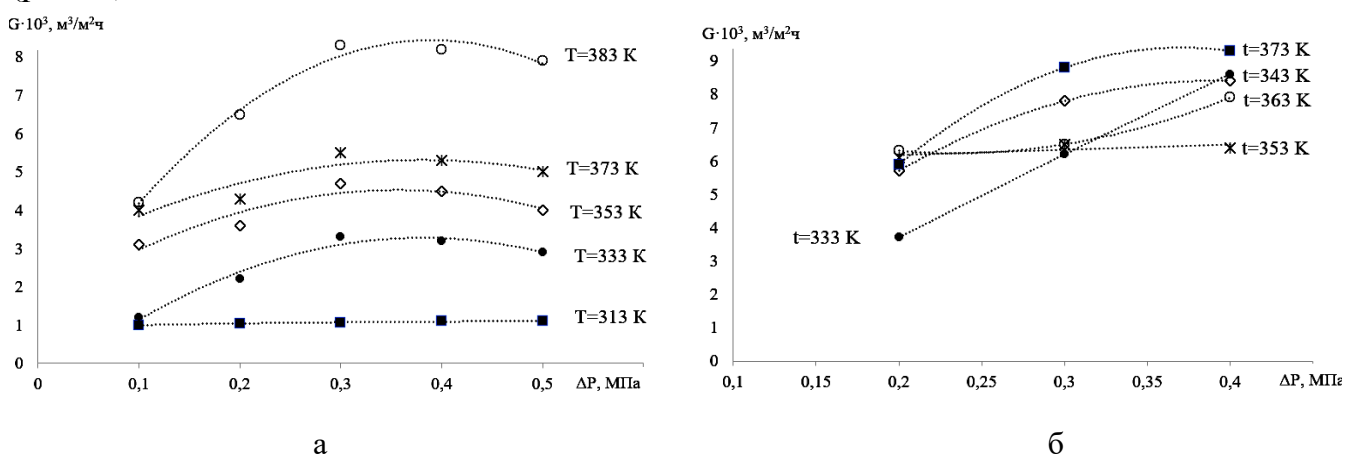


Рис. 7 – Влияние температуры и рабочего давления на проницаемость: а - полимерной мембраны из фторопласта УФФК; б – керамической мембраны

Производительность мембран при изменении температуры с 313 К до 383 К увеличилась почти в 8 раз для полимерной мембраны и в 2 раза для керамической.

В результате проведенных экспериментов исследовано влияние давления на проницаемость и селективность. Определено, что максимальные

производительность и селективность получают при перепаде давления 0,3 – 0,4 МПа (рис. 6).

На рисунке 8 показана динамика изменения проницаемости от скорости потока в трубчатом канале при различных температурах.

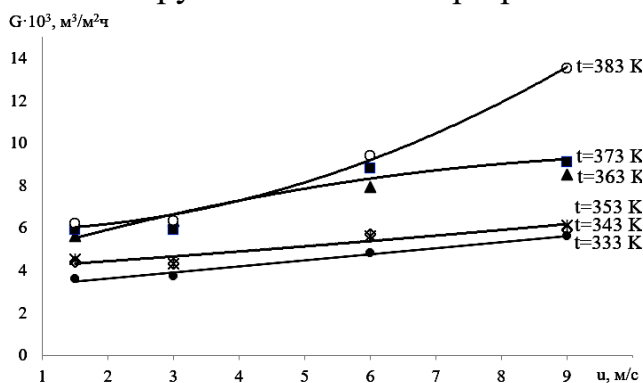


Рис. 8 – Динамика изменения проницаемости керамических мембран от скорости потока в трубчатом мембранном элементе при $\Delta P = 0,3$ МПа

Определено, что водоэмульсионные стоки холдинга Комбината строительных конструкций г. Иваново КСК, содержат, в основном, смазку для форм и опалубки марки «Полипласт Форм» тип 3. При этом данная водомасляная система является полидисперсной 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 (рис.9).

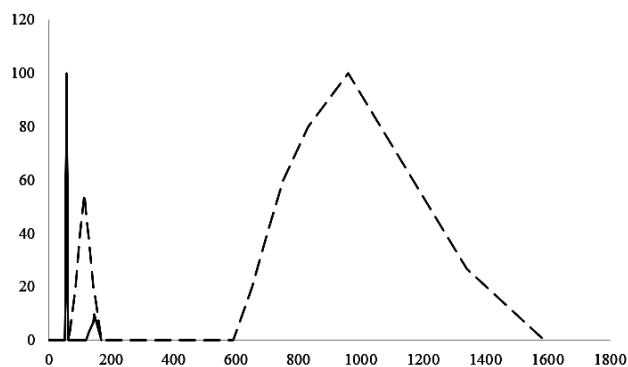


Рис. 9 – Сравнение распределения размера частиц дисперсной фазы водомасляных эмульсий: сплошная линия - отработанной ВМЭ; пунктирная линия - ВМЭ после разрушения (расслоения) через 3 месяца

Установлено, что с увеличением концентрации НП происходит непрерывное уменьшение удельной производительности мембраны, связанное с повышением вязкости жидкости (рис.10).

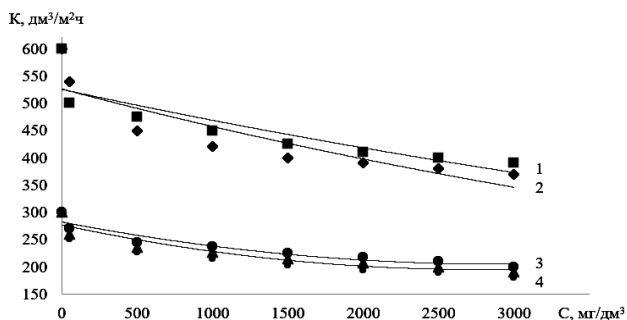


Рис. 10 – Влияние концентрации нефтепродуктов в растворе на удельную производительность для полимерных трубчатых мембран: 1 – фторопласт; 2 – полисульфонамид; 3 – полисульфон; 4 – поливинилхлорид; 5 – полиэфирсульфон

При увеличении концентрации НП в водомасляной эмульсии до 3 г/дм³ удельная производительность УФ мембраны снижается на 40 - 50 %.

Часть II Расчетно-экспериментальное исследование и промышленное освоение процессов ультрафильтрации водомасляных систем

В четвертой главе проведено экспериментальное подтверждение основных закономерностей ранее полученных модельных представлений.

Потери давления, рассчитанные по выражению (5), показали расхождение с экспериментальными данными в пределах 5-10% (рис. 11).

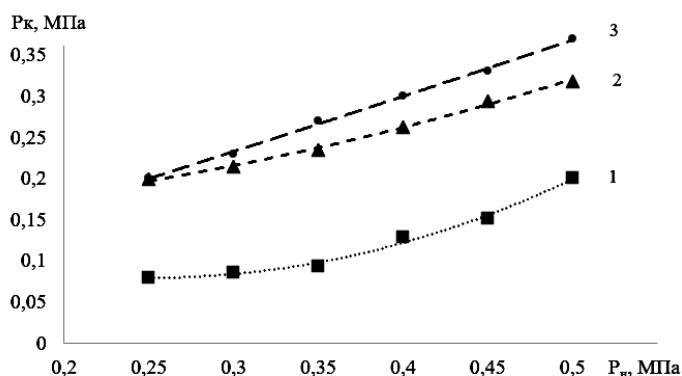


Рис. 11 - Сравнительный анализ расчетных и экспериментальных данных потери давления в баромембранном трубчатом аппарате: 1 – расчетные значения по методике, изложенной в отечественной литературе; 2 – расчет по предлагаемому методу; 3 – экспериментальные данные

Графики на рисунке 11 показывают адекватность разработанной модели и возможности использования ее в инженерных расчетах при проектировании аппаратов по разделению ультрафильтрацией водомасляных систем.

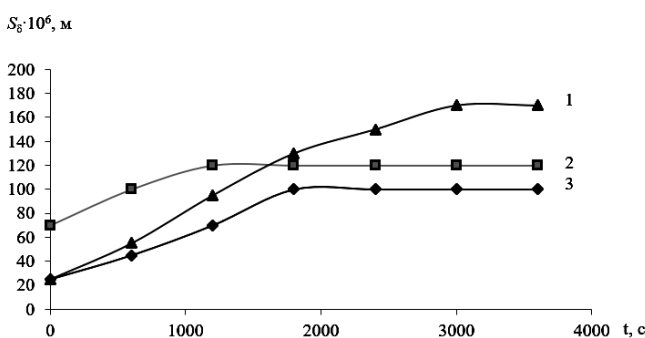


Рис. 12. Зависимость толщины осадка в выходном сечении канала от времени: $l = 0,5$ м; $T = 293$ К; $P = 0,2$ МПа; (1) $C_1 = 3$ кг/м³, $u = 1$ м/с; (2) $C_1 = 10$ кг/м³, $u = 2$ м/с; (3) $C_1 = 3$ кг/м³, $u = 4.8$ м/с

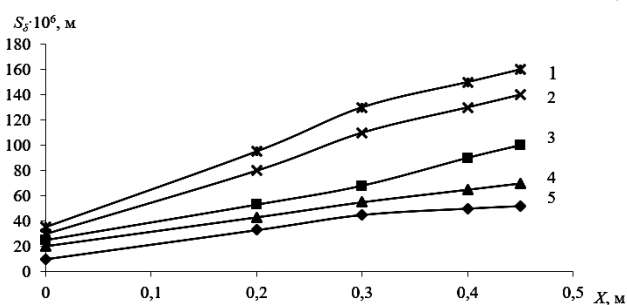
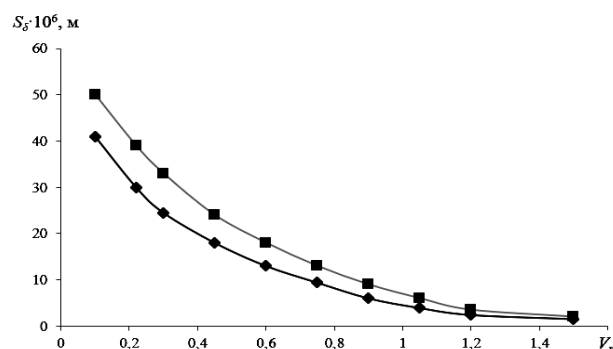


Рис. 13. Изменение толщины осадка вдоль канала при различном времени наблюдения: $R = 12 \cdot 10^{-3}$ м; $C_1 = 3$ кг/м³, $u = 1$ м/с; $T = 293$ К; $P = 0,2$ МПа; мембрана ПСА; (1) $t \geq 3600$ с.; (2) $t = 2400$ с.; (3) $t = 1800$ с.; (4) $t = 1200$ с.; (5) $t = 600$ с

Рис. 14 - Зависимость толщины диффузионного слоя на выходном сечении канала от начальной скорости ВМС:
 $l = 0.5$ м; $T = 293$ К; $P = 0,2$ МПа; $C_1 = 0.3$ кг/м³; 1 - мембрана УФФК; 2 - мембрана ПСА



Анализируя кривые на рисунке 12, 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 высоты канала и с уменьшением скорости.

На рисунке 13 показан рельеф слоя геля вдоль канала для различных моментов времени для мембраны ПСА. На начальном участке канала

протяженностью менее 20 % его длины, слой осадка не образуется. Активное осадкообразование происходит на расстоянии концентраций от начального значения C_H до концентрации гелеобразования C_s .

На рисунке 14 показано влияние скорости движения раствора у входа в канал на толщину слоя осадка S для мембран ПСА и УФФК.

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 $S(w)$ 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 на основе фторопласта, которые приведены в таблице 1.

Таблица 1 - 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

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 1, разница между фактическими и рассчитанными значениями концентраций составляет менее 10%, что подтверждает справедливость использованных для расчета предложенных соотношений.

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.

На основе теории турбулентной миграции частиц из ядра потока к стенкам решена задача по определению коэффициентов массоотдачи и интенсивности осаждения частиц при активном гидродинамическом режиме течения дисперсного потока отработанных масел в трубчатом канале при

значениях параметра скорости потока $u = 1 - 10$ м/с и числе Рейнольдса $Re = 520 - 5500$.

Задачи по определению коэффициента массоотдачи и интенсивности осаждения частиц хорошо согласуются с теоретическими выкладками Прандтля, Кармана и Ландау-Левича.

Расчеты по выражениям (16), (17), (18) 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 $Sc_{Br} = 5 - 50$).

Практическая значимость полученных моделей заключается в определении компонентов, способных образовывать отложения на мембране и способа вывода их из раствора без проведения трудоемких экспериментов.

Пятая глава диссертации посвящена разработке инженерных методов расчета технологического процесса и аппаратов по регенерации отработанных масел:

1. Предложена комплексная технология, 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 (рис. 15);

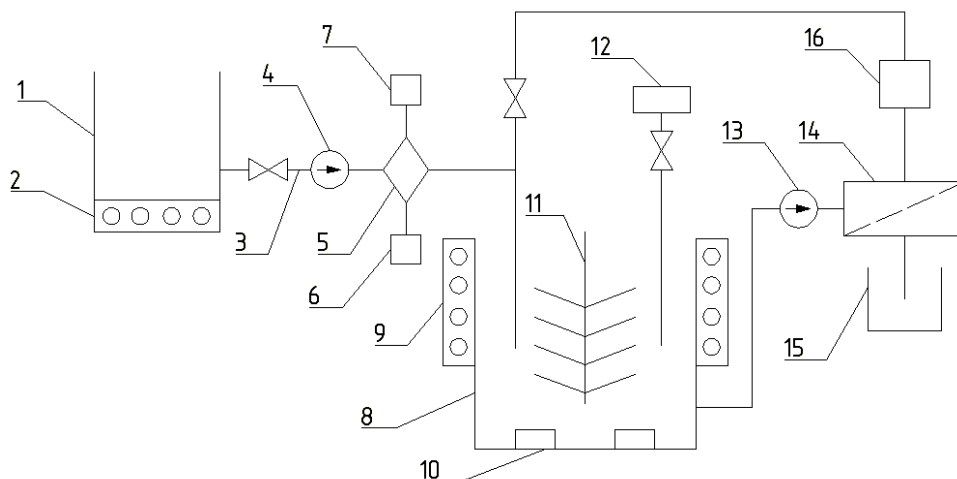


Рис. 15 - Предлагаемая схема установки для двухступенчатого восстановления отработанного моторного масла: 1 – резервуар для отработанного масла; 2 – нагревательный элемент; 3 – система трубопроводов с запорной арматурой; 4 – шестеренчатый насос; 5 – центробежная центрифуга; 6 – водосборник; 7 – сборник для примесей; 8 – промежуточный резервуар; 9 – нагревательный элемент; 10 – магнитные пробки; 11 – мешалка с лопастями; 12 – дозатор с коагулянтном; 13 – шестеренчатый насос; 14 – ультрафильтрационный модуль; 15 – резервуар для пермеата; 16 – резервуар для ретентата

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;

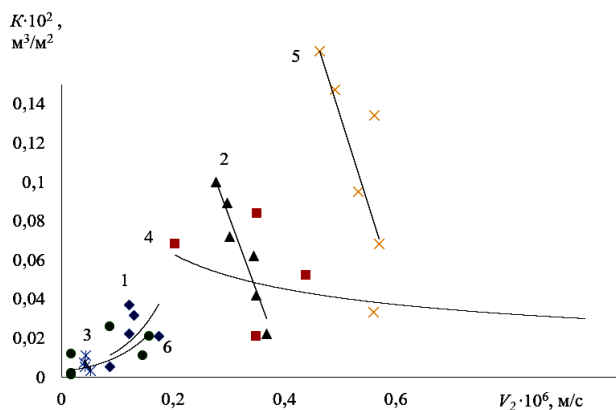
6. Разработанные методики могут использоваться при проектировании аппаратов по очистке водомасляных систем.

В шестой главе рассмотрены вопросы повышения эффективности баромембранных процессов разделения водомасляных систем.

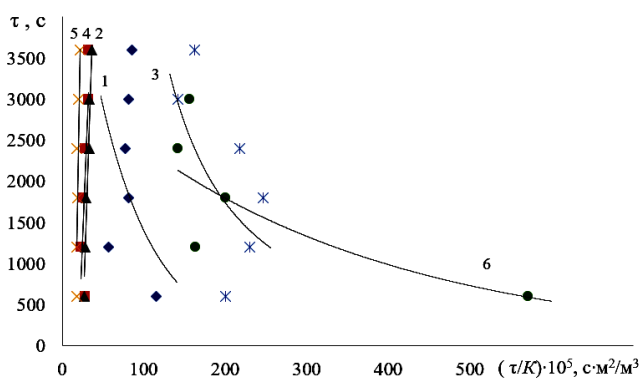
В результате проведенного исследования было показано влияние различных коагулянтов на укрупнение частиц загрязнений отработанных масел. Коагулянт реагирует с моюще-диспергирующей присадкой, разрушает коллоидную систему, состоящую из асфальто-смолистых соединений и соответствующей присадки, а также взаимодействует с нафтеновыми, нафтенопарафиновыми и нафтено-ароматическими кислотами.

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.

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 (рис. 14 а, б, в, г).



а



б

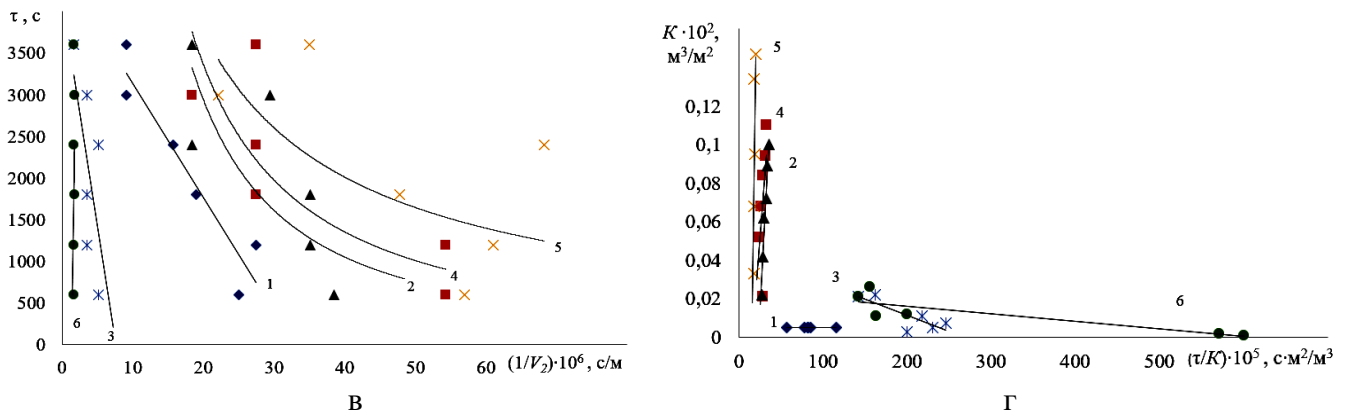


Рис. 16 – Механизм загрязнения: а - «Полное закупоривание пор»; б - «Частичное закупоривание»; в - «Промежуточный режим»; г - «Образование осадка»:

1 – полиэфирсульфон; 2 – модифицированный поливинилхлорид;
 3 – полисульфонамид; 4 – керамическая мембрана; 5 - полисульфон;
 б – фторопласт.

Анализируя приведенные на графиках (рис. 16) результаты экспериментов, можно сказать, 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.

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.

Наиболее равномерным распределением пор обладает мембрана на основе фторопласта (Ф) и керамических (КЭУФ), а самое неравномерное распределение пор у мембран модифицированного поливинилхлорида (МПВХ). Данное утверждение подтверждается изображениями поверхности мембран на микрофотографиях, представленных в диссертации.

В результате проведенных экспериментов оказалось, что показатели сточных вод комбината железобетонных конструкций, содержащие нефтепродукты после ультрафильтрации не удовлетворяли нормам ПДК. В работе показана высокая эффективность совмещения процессов озонирования и ультрафильтрации для качественной очистки ВМС, как с точки зрения качества (табл.2), так и повышения производительности процесса разделения (рис.17).

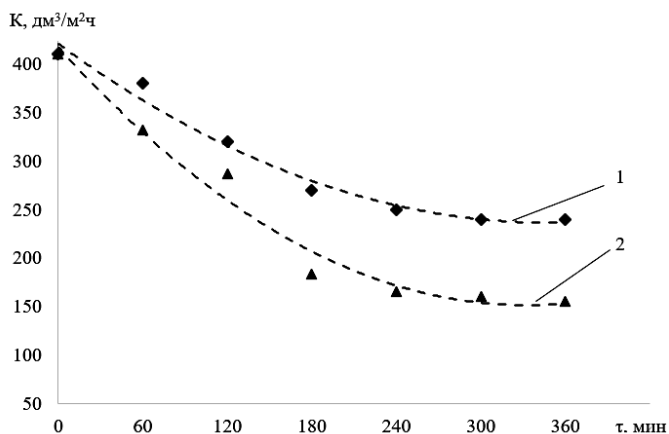


Рис. 17 – Зависимость проницаемости мембран от времени при $t=323$ К, концентрации примесей 500 мг/дм³, $\Delta P = 0,4$ МПа, материал мембраны - фторопласт: 1 – озонирование с ультрафильтрацией; 2 - ультрафильтрация

Таблица 2 – 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
			$C \pm \Delta P=0,95, n=2$	%	$C \pm \Delta P=0,95, n=2$	%
рН, ед. рН	6,0-9,0	8,9±0,1	8,9±0,1	-	7,8±0,1	-
Взвешенные вещества, мг/дм ³	300	1554±233	< 0,5	99,9	< 0,5	99,9
Сухой остаток, мг/дм ³	3000	19900±3980	4700±470	23,2	850±85	81,4
БПК ₅ , мгО ₂ /дм ³	300	6305±1261	315±63	80,2	8,8±1,8	97,0
ХПК, мгО ₂ /дм ³	500	18215±3643	1052±210	76,2	23,4±4,7	97,6
Нитрат-ион, мг/дм ³	-	54,6±11	47±7	13,9	3,15±0,63	92,1
Нитрит-ион, мг/дм ³	-	2,91±0,58	2,1±0,42	27,8	<0,02	98,9
Сульфат-ион, мг/дм ³	300	121±24	108±16	10,7	9,21±1,84	90,9
Фосфат-ион, мг/дм ³	12	54,6±11	20±4	17,7	1,84±0,37	90,4
Хлорид-ион, мг/дм ³	1000	280±56	277±27,7	1,1	30,8±6,2	88,8
Нефтепродукты, мг/дм ³	10	14400±2880	109±10,9	93,2	<0,05	99,9
АПАВ, мг/дм ³	10	3,15±0,79	2,6±0,5	10,3	<0,02	99,3
НПАВ, мг/дм ³	-	4711±942	2974±446	31,2	1,12±0,22	99,9
Жиры, мг/дм ³	50	10100±2525	149±29,8	94,9	<0,01	99,9

Анализ кривых на рисунке 17 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.

Нефтепродукты в водомасляных эмульсиях находятся в эмульсированном состоянии в виде очень мелких частиц. 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 ВМС показали, что частично окисленные частицы нефтепродуктов интенсивно коагулируют и переходят в хлопьевидную фазу.

Явление коагуляции частично окисленных нефтепродуктов привело 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.

Из анализа теоретических и экспериментальных исследований, приведенных в литературных источниках, было определено оптимальное отношение концентраций $C_{O_3}/C_{НП}$ находится в пределах от 2,5 до 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 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.

В седьмой главе рассматривается промышленное применение процессов ультрафильтрации для регенерации отработанных масел.

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.

В результате расчетов разработана конструкция ультрафильтрационного модуля и баромембранной установки в целом, проведено ее секционирование, показано влияние гидродинамического режима на эффективность разделения и компоновку.

Расчет экономической эффективности показал, что при капитальных вложениях в размере 4837,7 тыс. руб. проект способен окупиться через 2,5 года. Таким образом, данная технология является конкурентоспособной на рынке оборудования по очистке водомасляных систем.

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.

В заключении приведены основные выводы по диссертации:

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 дм³/м²·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».

Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы

В связи с расширением в мировой практике номенклатуры полимерных, керамических, металлокерамических мембран со специальными характеристиками перспективно изучение влияния модификации селективного слоя мембраны под конкретные виды разделяемых вязких коллоидных систем с целью повышения производительности и качества очистки подобных растворов.

После регенерации отработанных масел образуются отходы в виде асфальто-смолистых веществ (АСВ). Анализ возможного применения АСВ говорит об актуальности решения задачи — разработке научных основ безостаточного использования как нефти, так и продуктов ее переработки за счет вовлечения нового вида нефтяного сырья — асфальто-смолистых веществ, создании комплексной схемы получения и использования синтезированных новых практически важных продуктов с дальнейшим внедрением их в практику.

Основные публикации автора, отражающие содержание работы

В периодических изданиях, включенных в международные базы SCOPUS и Web of Science :

1. Mathematic simulation of the turbulent migration of particles in the boundary layer of the tubular membrane element. *Fedosov, S.V., Osadchy, Y.P. & Markelov, A.V. Membranes and Membrane Technologies, 2021, Vol. 3, No. 6, pp. 389–399. © Pleiades Publishing, Ltd., 2021.*

2. Modeling of Ultrafiltration Process Taking into Account the Formation of Sediment on Membrane Surface. *Fedosov, S.V., Osadchy, Y.P. & Markelov, A.V. Membr. Membr. Technol., 2020. № 2. pp. 169–180.*

3. Pressure loss along the channel of a tubular membrane during the ultrafiltration of liquid media. *Fedosov S.V., Maslennikov V.A., Osadchii Y.P.,*

Markelov A.V. Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2020. Т. 54. № 2. pp. 380-387.

4. Механизм закупоривания полимерных мембран при разделении отработанных моторных масел. *Федосов С.В., Блиничев В.Н., Масленников В.А., Осадчий Ю.П., Маркелов А.В.* Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2015. Т. 58. № 8. С. 79-82.

5. Study of the effects of copper undecylate on the tribological properties of refined waste oil. *Fedosov S V, Terent'ev S V, Markelov A V, Osadchiy Yu P.* IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, Volume 996, XIII International Scientific Conference "Tribology for Mechanical Engineering" (TriboMash 2020) 14-16 October 2020, Moscow, Russia (S V Fedosov et al 2020 IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 996 012011).

6. 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.

7. Ультрафильтрация отработанных трансмиссионных масел текстильного оборудования. *Масленников В.А., Постников А.В., Осадчий Ю.П., Маркелов А.В.* Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности. 2013. № 5 (347). С. 126-129.

8. Регенерация активных красителей ультрафильтрацией. *Осадчий Ю.П., Маркелов А.В., Пахотин Н.Е., Макарычев А.Ф., Осадчий Д.Ю.* Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности. 2019. № 5 (383). С. 135-138.

В периодических изданиях рекомендованных ВАК РФ

9. Ресурсосберегающая технология при технической эксплуатации строительной техники *Федосов С.В., Масленников В.А., Осадчий Ю.П., Маркелов А.В.* Вестник МГСУ. 2012. № 2. С. 104-108.

10. Влияние потери давления на процесс ультрафильтрации отработанного моторного масла строительных машин *Федосов С.В., Масленников В.А., Осадчий Ю.П., Маркелов А.В.* Вестник гражданских инженеров. 2013. № 4 (39). С. 73-77.

11. Определение параметров ведения процесса регенерации отработанного моторного масла с помощью мембран на основе экспериментально-статистической модели *Федосов С.В., Масленников В.А., Осадчий Ю.П., Маркелов А.В.* Вестник МГСУ. 2013. № 2. С. 73-79.

12. Возможность регенерации минерального моторного масла *Морозов И.В., Масленников В.А., Осадчий Ю.П., Маркелов А.В.* Аграрный вестник Верхневолжья. 2014. № 3 (8). С. 25-27.

13. Математическая модель процесса разделения отработанного моторного масла на компоненты ультрафильтрацией. *Масленников В.А., Осадчий Ю.П., Маркелов А.В., Гришута А.С.* Приволжский научный журнал. 2013. № 3 (27). С. 39-45.

14. Исследование механизма закупоривания пор полимерных мембран. *Федосов С.В., Осадчий Ю.П., Маркелов А.В., Туленов А.Т.* Международный научно-исследовательский журнал. 2015. № 1-3 (32). С. 18-20.

15. Экспериментально-статистическая модель фильтрования отработанного моторного масла в процессе его восстановления *Масленников В.А., Осадчий Ю.П., Маркелов А.В., Гришута А.С.* Аграрный вестник Верхневолжья. 2013. № 2 (3). С. 48-51.

16. Теоретический анализ процесса ультрафильтрации жидких сред в аппаратах трубчатого типа. *Федосов С.В., Осадчий Ю.П., Маркелов А.В., Пахотин Н.Е.* Вестник Поволжского государственного технологического университета. Серия: Материалы. Конструкции. Технологии. 2018. № 1. С. 32-41.
17. Модернизация баромембранного разделения промышленных стоков текстильных предприятий от солей тяжелых металлов *Захаров С.Л., Осадчий Ю.П., Маркелов А.В., Пахотин Н.Е.* Ремонт. Восстановление. Модернизация. 2019. № 1. С. 15-19.
18. Потери давления вдоль канала трубчатой мембраны в процессе ультрафильтрации жидких сред *Федосов С.В., Масленников В.А., Осадчий Ю.П., Маркелов А.В.* Теоретические основы химической технологии. 2020. Т. 54. № 2. С. 257-264.
19. Моделирование процесса ультрафильтрации с учетом образования осадка на поверхности мембраны. *Федосов С.В., Осадчий Ю.П., Маркелов А.В.* Мембраны и мембранные технологии. 2020. Т. 10. № 3. С. 177-189.
20. Концентрирование компонентов промышленных стоков ультрафильтрацией. *Федосов С.В., Масленников В.А., Осадчий Ю.П., Маркелов А.В.* Вестник гражданских инженеров. 2013. № 5 (40). С. 154-159.
21. Мобильная установка для восстановления свойств работающих масел силовых агрегатов машин. *Маркелов А.В., Маркелова О.А., Осадчий Ю.П., Постников А.В., Масленников В.А.* Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки. 2016. Т. 21. № 6. С. 2378-2381.
22. Повышение эффективности очистки маслянистых сред регенерацией. *Захаров С.Л., Осадчий Ю.П., Маркелов А.В., Пахотин Н.Е.* Ремонт. Восстановление. Модернизация. 2019. № 11. С. 33-37.
23. 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.
24. Разделение сточных вод, содержащих активные красители, ультрафильтрацией. *Осадчий Ю.П., Маркелов А.В.* Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки. 2016. Т. 21. № 6. С. 2382-2385.
25. Извлечение ценных компонентов из промышленных стоков и их повторное использование. *Федосов С.В., Масленников В.А., Осадчий Ю.П., Маркелов А.В.* Строительство и реконструкция. 2013. № 5 (49). С. 79-85.
26. Повышение эффективности регенерации отработанных моторных масел. *Морозов И.В., Осадчий Ю.П., Маркелов А.В., Пахотин Н.Е., Крикунов А.В.* Аграрный вестник Верхневолжья. 2018. № 2 (23). С. 87-93.
27. Закономерности извлечения и разделения компонентов технологических систем промышленных предприятий. *Морозов И.В., Осадчий Ю.П., Маркелов А.В., Пахотин Н.Е.* Аграрный вестник Верхневолжья. 2019. № 3 (28). С. 89-96.
28. Контроль процесса осадкообразования в баромембранных аппаратах трубчатого типа. *Федосов С.В., Осадчий Ю.П., Маркелов А.В., Пахотин Н.Е.* Вестник Поволжского государственного технологического университета. Серия: Материалы. Конструкции. Технологии. 2020. № 2. С. 80-89.
29. Математическое моделирование турбулентной миграции частиц в пограничном слое трубчатого мембранного элемента. *Федосов С.В., Маркелов*

А.В., Соколов А.В., Осадчий Ю.П. Мембраны и мембранные технологии. 2021. Т. 11. № 6. С. 435-446.

Монографии:

30. Разделение компонентов стоков предприятий текстильной промышленности полимерными мембранами. *Федосов С.В., Осадчий Ю.П., Маркелов А.В.* - Курск, 2018. - 161 с

31. Возврат ценных компонентов из стоков текстильной промышленности с применением катализаторов. *Осадчий Ю.П., Маркелов А.В., Осадчая Т.Ю.* - Курск, 2021. - 250 с.

Патенты:

32. Установка для регенерации отработанных масел *Осадчий Ю.П., Никифорова Т.Е., Маркелов А.В., Осадчая Т.Ю.* Патент на полезную модель RU 129926 U1, 10.07.2013.

33. Ультрафильтрационная установка для разделения и очистки отработанных масел. *Маркелов А.В., Постников А.В., Осадчий Ю.П., Масленников В.А., Федосов С.В., Кочетков А.Е., Осадчий Д.Ю.* Патент на полезную модель RU 126959 U1, 20.04.2013.

34. Баромембранная установка для регенерации отработанных масел *Морозов И.В., Осадчий Ю.П., Масленников В.А., Маркелов А.В., Осадчий Д.Ю.* Патент на полезную модель RU 161201 U1, 10.04.2016.

35. Установка для регенерации моторного масла *Маркелов А.В., Осадчий Ю.П., Масленников В.А., Маркелова О.А., Иванов А.А., Постников А.В.* Патент на изобретение RU 2613558 С, 17.03.2017.

36. Установка для разделения и очистки отработанных моторных масел *Маркелов А.В., Осадчий Ю.П., Постников А.В., Масленников В.А.* Патент на полезную модель RU 191308 U1, 01.08.2019.

Автор выражает глубокую признательность доктору технических наук Ю.П. Осадчему за большую помощь и постоянное внимание к работе.