

М. Г. Ахмадиев, В. О. Дряхлов, И. Г. Шайхиев

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИОННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ВОДОМАСЛЯНОЙ ЭМУЛЬСИИ ПОЛИЭФИРСУЛЬФОНОВЫМИ МЕМБРАНАМИ

Ключевые слова: водомасляная эмульсия, мембрана, ультрафильтрация, моделирование.

Проведено исследование ультрафильтрационного разделения водомасляной эмульсии на основе масла «И-20А» с использованием полиэфирсульфоновых мембран с массой отсекаемых частиц 10-300 кДа. Водомасляная эмульсия имела следующий состав: масло – 20 %, поверхностно-активное вещество марки «Неонол АФ 9-10» - 2 %, дистиллированная вода – 78 % (по объёму). Разделение проводилось на лабораторной установке ультрафильтрации в режиме «cross-flow», объём разделяемой смеси – 100 см³, давление процесса – 2 атм. В качестве эксплуатационных характеристик определены эффективность разделения эмульсии и производительность мембран в зависимости от размеров отсекаемых частиц мембранами. Определено влияние приложенного давления и размера пор на производительность полиэфирсульфоновых мембран по дистиллированной воде. Полученные графические зависимости интерполированы с использованием полиномов Лагранжа и определены выражения, описывающие изменение значений производительности от размера пор при различных значениях приложенного давления. Получены аналогичные графические зависимости изменения производительности мембран при разделении водомасляной эмульсии при различных значениях прикладываемого давления в системе и интерполированы с использованием полиномов Лагранжа. Также оценивалось влияние размера пор мембран на значения ХПК фильтратов в зависимости от приложенного к системе давления. Выявлено, что эффективность процесса ультрафильтрации с увеличением давления и размера пор фильтров снижается, т.к. увеличивается количество органических компонентов в образующемся фильтрате согласно полученным значениям ХПК. Сделан вывод, что полученные аналитические выражения, позволяя, не проводя множество однотипных экспериментов, получить технологические параметры процесса в зависимости от исходных данных.

M. G. Akhmadiev, V. O. Dryakhlov, I. G. Shaikhiev

MODELING THE PROCESS OF ULTRAFILTRATION SEPARATION OF WATER-OIL EMULSION BY POLYESTERSULFONE MEMBRANES

Keywords: water-oil emulsion, membrane, ultrafiltration, modeling.

The study of ultrafiltration separation of water-oil emulsion based on “I-20A” oil using polyethersulfone membranes with the mass of cut-off particles 10-300 kDa was carried out. The water-in-oil emulsion had the following composition: oil - 20%, surfactant of the Neolon AF 9-10 brand - 2%, distilled water - 78% (by volume). Separation was carried out on a laboratory ultrafiltration unit in the cross-flow mode, the volume of the separated mixture was 100 cm³, the process pressure was 2 atm. The efficiency of emulsion separation and membrane productivity were determined as operational characteristics depending on the sizes of particles cutoff by the membranes. The effect of applied pressure and pore size on the productivity of polyethersulfone membranes for distilled water was determined. The obtained graphical dependencies were interpolated using Lagrange polynomials and expressions describing the change in productivity values from the pore size at different values of the applied pressure were determined. Similar graphical dependencies of the change in membrane productivity during separation of water-oil emulsion at different values of the applied pressure in the system were obtained and interpolated using Lagrange polynomials. The effect of the membrane pore size on the chemical oxygen demand (COD) values of the filtrates was also estimated depending on the pressure applied to the system. It was revealed that the efficiency of the ultrafiltration process decreases with increasing pressure and filter pore size, since the amount of organic components in the resulting filtrate increases according to the obtained COD values. It was concluded that the obtained analytical expressions will allow, without conducting many similar experiments, to obtain the process parameters depending on the initial data.

Мембранные процессы занимают важное место в современных технологиях разделения и очистки веществ, находя применение в различных отраслях, таких как водоочистка, переработка нефти, фармацевтика и пищевая промышленность [1-3]. Сложность мембранных процессов обусловлена множеством факторов, включая выбор материалов, физико-химические свойства разделяемых компонентов и режимы работы установок [4, 5]. Одним из направлений мембранной очистки в промышленности является разделение водонефтяных и водомасляных эмульсий [6, 7]. Особой проблемой разделения названных эмульсий является сложность и непостоянство состава последних, что требует проведения многочисленных экспериментальных исследований для нахождения

оптимальных параметров процесса. В этой связи, разработка надежных математических моделей, позволяющих предсказать поведение мембранных процессов, становится все более актуальной задачей.

Водомасляные эмульсии (ВМЭ) образуются, в частности, в виде отработанных смазочно-охлаждающих жидкостей, в составе сточных вод предприятий нефтепереработки, предприятий автотранспорта и т.д. Несмотря на многообразие методов очистки маслосодержащих сточных вод, проблема их очистки до сих пор является трудной задачей. Основной трудностью при решении данной проблемы является многокомпонентность и многофазность маслосодержащих сточных вод [8]. Ранее нами апробирована технология мембранного разделения водомасляных эмуль-

сий на основе различных масел полимерными мембранами различного строения [9-15]. В данной статье нами рассмотрен современный подход к моделированию мембранного процесса ультрафильтрационного разделения водомасляной эмульсии (ВМЭ).

Для исследований выбраны плоские полиэфирсульфоновые (ПЭС) круглые мембраны диаметром 47 мм с размером пор 0,002, 0,004, 0,01, 0,02 и 0,06 мкм (масса отсекаемых частиц 10, 20, 50, 100 и 300 кДа, соответственно). В качестве разделяемой среды апробированы дистиллированная вода и ВМЭ следующего состава: масло марки «И-20А» – 20 %, ПАВ марки «Неонол АФ 9-10» (стабилизатор) – 2 %, дистиллированная вода – 78%. Эксперимент проводился в режиме «cross-flow» на лабораторной мембранной установке, объемом 200 см³, в которую наливалось 100 см³ разделяемой эмульсии. В нижней части аппарата устанавливалась мембрана. В верхнюю часть установки подавалось давление от 2 до 4 атм, создаваемое компрессором. Во избежание забивания пор мембран, с помощью магнитной мешалки над мембраной создавался тангенциальный поток эмульсии.

Эффективность процесса определялась по изменению показателя химического потребления кислорода (ХПК), характеризующего общее содержание органических веществ в разделяемой смеси в ходе ультрафильтрации. Производительность рассчиты-

валась как отношение объема прошедшей через мембрану смеси к произведению времени и площади поверхности фильтра (17,3 см²), дм³/(м²·ч).

Для описания процесса ультрафильтрации водомасляной эмульсии плазмобработанными полиэфирсульфоновыми мембранами в настоящей работе применяется математический аппарат теории интерполирования функций. В частности, на основании нижепредставленных экспериментальных данных с помощью интерполяционных полиномов Лагранжа строится модель, описывающая исследуемый процесс. Это позволит, не проводя множество однотипных экспериментов получить технологические параметры в зависимости от исходных данных. Применение аппарата аппроксимации по Лагранжу является эффективным инструментом при моделировании технологических процессов с высокой точностью [16-18].

Пусть на основании эксперимента значениям $x_1...x_n$ соответствуют значения $y_1...y_n$. Необходимо установить, по возможности, более простую зависимость между этими величинами. С этой целью определяем полином $L_n(x)$ степени не выше $n-1$, приближенно выражающий эту зависимость. В качестве такого полинома берется интерполяционный полином Лагранжа, который при значениях $x_1...x_n$ принимает значения $y_1...y_n$. Этот полином является аналитическим выражением, описывающим зависимость между величинами и записывается в виде:

$$L_n(x) = \sum_{i=1}^n f(x_i)Q_i(x), \text{ где } Q_i(x) = \prod_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{x - x_j}{x_i - x_j}, \text{ причем } Q_i(x_j) = 0 \text{ при } j \neq i, Q_i(x_i) = 1.$$

Первоначально оценивалась значение производительности исследуемых мембран по дистиллированной воде в зависимости от приложенного давления.

Графики зависимости производительности ПЭС мембран в зависимости от давления и размера пор приведены на рисунке 1.

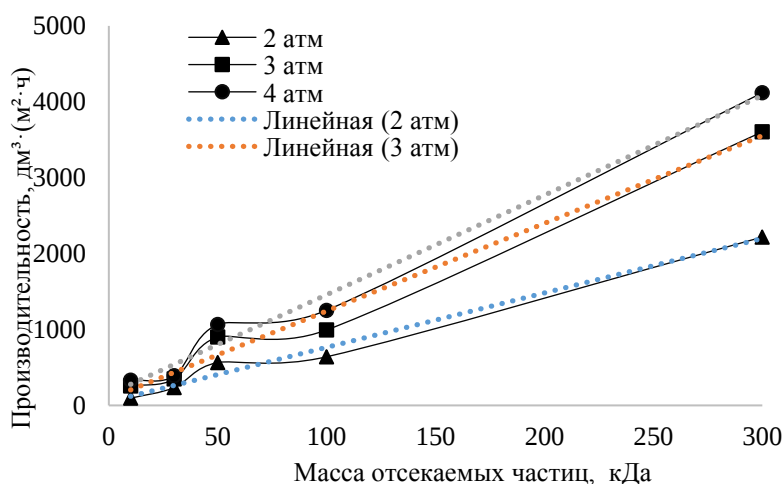


Рис. 1 – Производительность прохождения дистиллированной воды через ПЭС мембраны с массой отсекаемых части 10-300 кДа при давлении 2-4 атм.

Fig. 1 - Performance of distilled water passing through polyethersulfone (PES) membranes with a mass of cut-off parts 10-300 kDa at a pressure of 2-4 atm.

На основании рисунка 1 показано ожидаемое увеличение производительности прохождения дистиллированной воды через ПЭС мембраны с увеличе-

нием размера пор и давления. Представленные зависимости носят линейный характер кроме мембраны с размером пор 0,1 мкм, где происходит значительное

увеличение рассматриваемого параметра, что, вероятно, связано с переходом от диффузионных потоков к конвективным.

Приведем построенные нами аналитические выражения, описывающие изменение значений производительности в зависимости от размера пор при разном значении приложенного давления:

$$Q_{2\text{атм}} = 7,1705d + 48,231 \quad (R^2 = 0,9853);$$

$$Q_{3\text{атм}} = 11,549d + 88,73 \quad (R^2 = 0,9827);$$

$$Q_{4\text{атм}} = 13,116d + 147,04 \quad (R^2 = 0,9856),$$

где R^2 – точность.

Линейный характер представленных уравнений обусловлен соответствующими зависимостями рисунка 1. Коэффициент аппроксимации отражает корректность описания моделей, позволяющих описывать приведенные графические зависимости с точностью $R^2 > 0,98$.

Следующим этапом работы являлось исследование влияния размера пор и давления на производительность и эффективность разделения приготовленной водомасляной эмульсии. Графические зависимости изменения производительности ПЭС мембран в зависимости от размера пор и приложенного в системе давления представлены на рисунке 2.

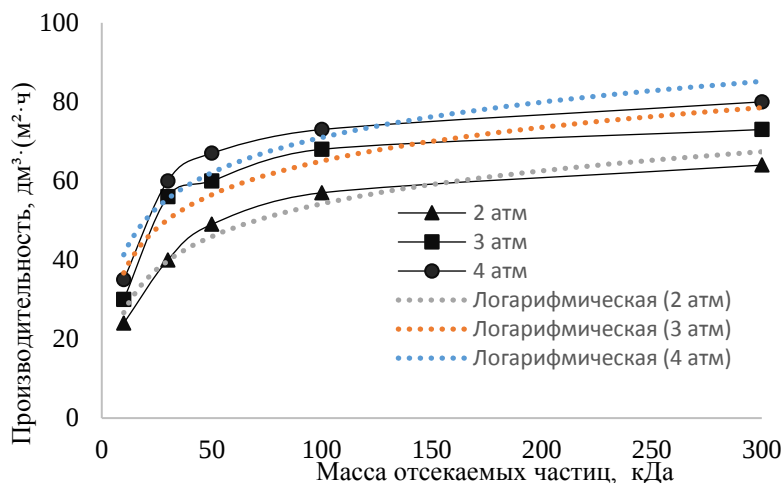


Рис. 2 – Производительность прохождения ВМЭ через ПЭС мембраны с массой отсекаемых части 10-300 кДа при давлении 2-4 атм.

Fig. 2 – Performance of water-in-oil emulsions (WEO) passage through PES membranes with cutoff particle masses of 10-300 kDa at pressures of 2-4 atm.

Анализ данных, приведенных на рисунке 2, показывает, что с увеличением размера пор используемых мембран, а также с увеличением значений приложенного к системе давления производительность процесса, как и в случае с дистиллированной водой увеличивается. Однако в отличие от водной среды полученные зависимости носят логарифмический характер,

как показано ниже представленными уравнениями. Данное обстоятельство связано со снижением рассматриваемого параметра в ходе разделения эмульсии вследствие забивания пор углеводородами.

$$Q_{2\text{атм}} = 11,98\ln(d) - 0,9407 \quad (R^2 = 0,9633);$$

$$Q_{3\text{атм}} = 12,296\ln(d) + 8,4022 \quad (R^2 = 0,8833);$$

$$Q_{4\text{атм}} = 12,891\ln(d) + 11,632 \quad (R^2 = 0,9037).$$

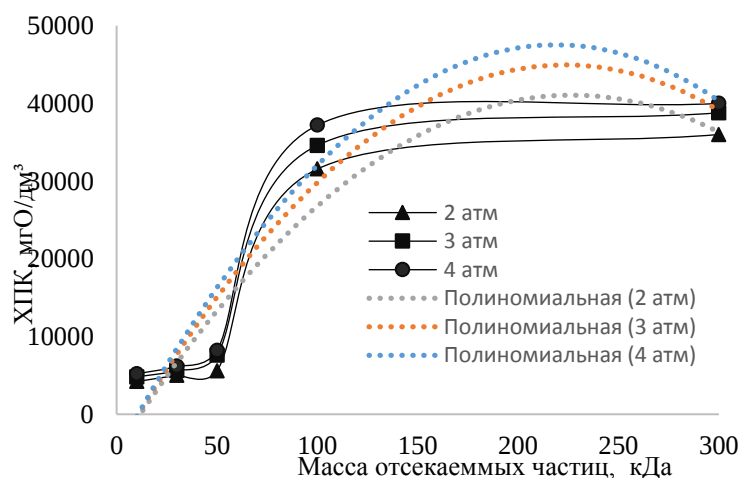


Рис. 3 – Значения ХПК эмульсии после ультраfiltrации ПЭС мембранами с массой отсекаемых части 10-300 кДа при давлении 2-4 атм.

Fig. 3 - COD values of the emulsion after ultrafiltration of PES by membranes with a mass of cut-off parts 10-300 kDa at a pressure of 2-4 atm.

Также оценивалось влияние размера пор мембран на значения ХПК фильтратов в зависимости от приложенного к системе давления. Полученные графические зависимости приведены на рисунке 3. На основании данных рисунка 3 очевидно, что эффективность процесса ультрафильтрации с увеличением давления и размера пор фильтров ожидаемо снижается, т.к. увеличивается количество органических компонентов в образующемся фильтрате согласно полученным значениям ХПК.

Таким образом, как следует из приведенных выше данных, наиболее рациональным является разделение исследуемых эмульсий фильтр-элементами с массой отсекаемых частиц 10, 30 и 50 кДа при значении давления 2 атм, при котором достигается наилучшая эффективность процесса.

Аналитические выражения, описывающие изменение значений ХПК фильтратов в зависимости от размера пор мембран при давлении процесса 2, 3 и 4 атм, приведены ниже:

$$\text{ХПК}_{2\text{атм}} = -0,8885d^2 + 403d - 4630,4 \quad (R^2 = 0,8922);$$

$$\text{ХПК}_{3\text{атм}} = -0,9942d^2 + 444,16d - 4659,4 \quad (R^2 = 0,9043);$$

$$\text{ХПК}_{4\text{атм}} = -1,0959d^2 + 479,83d - 4981,2 \quad (R^2 = 0,8978).$$

Резюмируя приведенные сведения, сделан вывод, что данной работе исследован процесс ультрафильтрации водомасляной эмульсии типа «масло в воде» ПЭС мембранами с размером пор 0,002-0,06 мкм. На основании представленных результатов исследований, показана эффективность использования ПЭС мембран для разделения ВМЭ на основе масла «И-20А». На основе результатов экспериментальных исследований проведено математическое моделирование процессов мембранной очистки модельной эмульсированной сточной воды и установлена функциональная зависимость, описывающая изменение физико-химических показателей процесса очистки. В частности, в работе, используя аппарат аппроксимации функций по результатам экспериментов, построены аналитические выражения, позволяющие получить интересующие нас данные, не проводя множество экспериментов, что имеет большое значение при построении математических моделей различных химических и технологических процессов.

Литература

1. R. W. Baker, *Membrane technology and applications*. John Wiley & Sons. 2023. 575 p.
2. N.N. Li, A.G. Fane, W.W. Ho, T. Matsuura, *Advanced membrane technology and applications*. John Wiley & Sons. 2011. 956 p.
3. M.L. Pellegrin, J. Aguinaldo, S. Arabi, M.E. Sadler, K. Min, M. Liu, C. Salamon, A.D. Greiner, J. Diamond, R. McCandless, C. Owerdieck, J. Wert, L.P. Padhye, *Water Environment Research*, **85**, 10, 1092-1175 (2013).
4. C. Charcosset, *Biotechnology advances*, **24**, 5, 482-492 (2006).
5. E.O. Ezugbe, S. Rathilal, *Membranes*, **10**, 5, 89, 1-28 (2020).
6. G.A. Gebreslase, G. Bousquet, D. Bouyer, *Journal of Membrane Science & Technology*, **8**, 2, 1-17 (2018).
7. N. Zhang, X. Yang, Y. Wang, Y. Qi, Y. Zhang, J. Luo, P. Cui, W. Jiang, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **10**, 2, 107257 (2022).

8. А.О. Каширин, Л.Е. Копылова, А.А. Свитцов, О.В. Каширина, *Успехи в химии и химической технологии*, **27**, 8, 130-133 (2013).
9. А.В. Федотова, И.Г. Шайхиев, В.О. Дряхлов, И.Р. Низамеев, И.Ш. Абдуллин, *Мембраны и мембранные технологии*, **7**, 1, 50-56 (2017).
10. V.O. Dryakhlov, M.Y. Nikitina, I.G. Shaikhiev, M.F. Galikhanov, T.I. Shaikhiev, B.S. Bonev, *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, **51**, 4, 406-411 (2015).
11. И.Г. Шайхиев, Г.Ш. Сафина, В.О. Дряхлов, М.Ю. Алексеева, А.И. Назмиева, *Вестник технологического университета*, **18**, 17, 217-220 (2015).
12. В.О. Дряхлов, И.Г. Шайхиев, И.Ш. Абдуллин, Б.С. Бонев, А.В. Федотова, *Вода: химия и экология*, **2**(80), 25-30 (2015).
13. И.Г. Шайхиев, Г.Ш. Сафина, М.Ю. Алексеева, В.О. Дряхлов, А.А. Гужова, *Вестник технологического университета*, **19**, 5, 89-92, (2016).
14. I.G. Shaikhiev, V.O. Dryakhlov, M.F. Galikhanov, D.D. Fazullin, G.V. Mavrin, *Inorganic Materials: Applied Research*, **11**, 5, 1160-1164 (2020).
15. А.В. Федотова, И.Г. Шайхиев, В.О. Дряхлов, И.Ш. Абдуллин, С.В. Свергузова, *Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова*, **5**, 167-173 (2016).
16. М.Г. Ахмадиев, Ф.Ф. Шакиров, И.Г. Шайхиев, *Вестник Казанского технологического университета*, **10**, 217-222 (2011).
17. М.Г. Ахмадиев, Ф.Ф. Шакиров, Л.М. Назипова, Б.М. Ахмадиев, И.Г. Шайхиев, *Вестник Казанского технологического университета*, **17**, 8, 47-49 (2014).
18. Н.С. Бахвалов, Н.П. Жидков, Г.М. Кобельков, *Численные методы*, 1987, 356 с.

References

1. R. W. Baker, *Membrane technology and applications*. John Wiley & Sons. 2023. 575 p.
2. N.N. Li, A. G. Fane, W. W. Ho, T. Matsuura, *Advanced membrane technology and applications*. John Wiley & Sons. 2011. 956 p.
3. M.L. Pellegrin, J. Aguinaldo, S. Arabi, M.E. Sadler, K. Min, M. Liu, C. Salamon, A.D. Greiner, J. Diamond, R. McCandless, C. Owerdieck, J. Wert, L.P. Padhye, *Water Environment Research*, **85**, 10, 1092-1175 (2013).
4. C. Charcosset, *Biotechnology advances*, **24**, 5, 482-492 (2006).
5. E. O. Ezugbe, S. Rathilal, *Membranes*, **10**, 5, 89, 1-28 (2020).
6. G.A. Gebreslase, G. Bousquet, D. Bouyer, *Journal of Membrane Science & Technology*, **8**, 2, 1-17 (2018).
7. N. Zhang, X. Yang, Y. Wang, Y. Qi, Y. Zhang, J. Luo, P. Cui, W. Jiang, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **10**, 2, 107257 (2022).
8. A. O. Kashirin, L. E. Kopylova, A. A. Swittsov, O. V. Kashirina, *Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii*, **27**, 8, 130-133 (2013).
9. A.V. Fedotova, I.G. Shaykhiev, V.O. Dryakhlov, I.R. Nizameev, I.Sh. Abdullin, *Membranes and membrane technologies*, **7**, 1, 50-56 (2017).
10. V.O. Dryakhlov, M.Y. Nikitina, I.G. Shaikhiev, M.F. Galikhanov, T.I. Shaikhiev, B.S. Bonev, *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, **51**, 4, 406-411 (2015).
11. I.G. Shaikhiev, G.Sh. Safina, V.O. Dryakhlov, M.Y. Alekseeva, A.I. Nazmиеva, *Herald of Technological University*, **18**, 17, 217-220 (2015).
12. V.O. Dryakhlov, I.G. Shaykhiev, I.Sh. Abdullin, B.S. Bonev, A.V. Fedotova, *Water: chemistry and ecology*, **2**(80), 25-30 (2015).

13. I.G. Shaykhiev, G.Sh. Safina, M.Y. Alekseeva, V.O. Dryakhlov, A.A. Guzhova, *Herald of Technological University*, **19**, 5, 89-92, (2016).
14. I.G. Shaikhiev, V.O. Dryakhlov, M.F. Galikhanov, D.D. Fazullin, G.V. Mavrin, *Inorganic Materials: Applied Research*, **11**, 5, 1160-1164 (2020).
15. A.V. Fedotova, I.G. Shaikhiev, V.O. Dryakhlov, I.S. Abdullin, S.V. Sverguzova, *Bulletin of V.G. Shukhov Belgorod State Technological University*, 5, 167-173 (2016).
16. M.G. Akhmadiev, F.F. Shakirov, I.G. Shaikhiev, *Herald of Kazan Technological University*, 10, 217-222 (2011).
17. M.G. Akhmadiev, F.F. Shakirov, L.M. Nazipova, B.M. Akhmadiev, I.G. Shaikhiev, *Herald of Kazan Technological University*, **17**, 8, 47-49 (2014).
18. N.S. Bakhvalov, N.P. Zhidkov, G.M. Kobelkov, *Numerical Methods*, 1987, 356 p.

© **М. Г. Ахмадиев** – к.ф.-м.н., доцент кафедры Высшей математики, Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ), Казань, Россия; **В. О. Дряхлов** – к.т.н., доцент кафедры Инженерной экологии (ИЭ), КНИТУ, vladisloved@mail.ru; **И. Г. Шайхиев** – д.т.н., заведующий кафедрой ИЭ, КНИТУ.

© **M. G. Akhmadiev** – PhD (Physical and Mathematical Sci.), Associate Professor, Department of Higher Mathematics, Kazan National Research Technological University (KNRTU), Kazan, Russia; **V. O. Dryakhlov** – PhD (Technical Sci.), Associate Professor, the department of Engineering Ecology (EE), KNRTU, vladisloved@mail.ru; **I. G. Shaikhiev** – Doctor of Sciences (Technical Sci.), Head of the EE department, KNRTU.