

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева»**

На правах рукописи



Со Тхурейн

**РЕАГЕНТНО-МЕМБРАННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ
МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ**

2.6.15. Мембраны и мембранная технология

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель :

к.т.н., доцент,

Свитцов Алексей Александрович

Москва – 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	11
1.1 Жесткая вода и характеристики жесткой воды.....	11
1.1.1 Постоянная жесткость	12
1.1.2 Временная жесткость.....	13
1.2 Методы умягчения воды	13
1.2.1 Термический метод.....	14
1.2.2 Известкование	15
1.2.3 Реагентные методы	16
1.2.4 Ионообменный метод.....	19
1.2.5 Мембранные методы умягчения	22
1.3 Проблемы газодобычи	24
1.3.1 Применение метанола в газодобыче	26
1.3.2 Получение метанола	27
1.3.3. Состав и источники подтоварной воды	32
1.4 Мембраны и мембранные аппараты для разделения микросуспензий	36
1.4.1 Обратный осмос	36
1.4.2 Наночелчтрация.....	37
1.4.3 Микрофелчтрация.....	38
1.4.4 Ульчтрафелчтрация	38
1.4.5 Проблемы фолчлингa мембраны, их традиционнoe решение.....	42
1.5 Керамические мембраны	42
1.6 Выводы из литературного обзора.....	46
ГЛАВА 2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	48
2.1 Аналитические методы	48
2.1.1 Титриметрический метод	48
2.1.2 Атомно-абсорбционный метод.....	49
2.1.3 Определение оптической плотности.....	53
2.2 Определения размера и заряда частиц осадка.....	56
2.2.1 Определения размера частиц.....	57

2.2.2 Определения заряда частиц	58
2.3 Описание экспериментальной установки.....	60
2.4 Сушка в виброкипящем слое водной смеси фосфата кальция и фосфата магния.....	64
2.5 Измерение вязкости	64
2.6 Методика проведения экспериментов	76
ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	79
3.1 Инверсия агрегатного состояния солей жесткости	79
3.1.1 Общие положения	79
3.1.2 Выбор ассоциирующей добавки	87
3.2 Мембранное концентрирование	100
3.2.1 Выбор мембран	101
3.2.2 Определение оптимальных гидродинамических параметров мембранного разделения модифицированного ВМР	102
3.2.3 Мембранное концентрирование золя.....	108
3.2.4 Заряд частиц и воздействие ИК -облучения	114
3.3 Разработка технологической схемы умягчения ВМР	119
3.3.1. Общие сведения о предлагаемой технологии умягчения ВМР	119
3.3.2 Блок подготовки сырья.....	122
3.3.3 Блок мембранной фильтрации.....	125
3.3.4 Разработка методики регенерации мембран для поддержания их проницаемости	128
3.3.5. Утилизация концентратов умягчения ВМР	129
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	133
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	135
ПРЕДЛОЖЕНИЕ.....	147

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Жесткость воды является одной из наиболее распространенных и значимых проблем водоснабжения, влияющей на бытовое и промышленное использование воды. Наличие растворенных солей кальция и магния не только снижает эффективность моющих средств, но и приводит к образованию накипи на нагревательных элементах и поверхностях теплопередающего оборудования. Это вызывает уменьшение производительности систем, увеличение затрат на их обслуживание и преждевременный износ оборудования. Ситуация усугубляется тем, что на сегодняшний день потребность в качественной воде растет из-за расширения промышленного производства, повышения требований к санитарным нормам и улучшению условий жизни населения [1].

Традиционные методы умягчения воды, такие как кипячение, химическая обработка и ионообмен, обладают рядом ограничений: они часто требуют значительных затрат энергии, применения реагентов и сопровождаются образованием отходов. В этом контексте особую актуальность приобретают современные мембранные технологии, такие как обратный осмос и нанофильтрация, которые позволяют эффективно удалять ионы жесткости [2-5]. Однако при их использовании возникает проблема загрязнения мембран (фоулинга) и сокращения их срока службы.

Научный интерес к комбинированным методам, таким как реагентно-мембранные технологии, обусловлен их высокой эффективностью и возможностью преодоления недостатков традиционных подходов [6]. Внедрение таких методов позволит не только повысить качество водоподготовки, но и снизить эксплуатационные расходы и негативное воздействие на окружающую среду. Таким образом, исследования в данной области отвечают современным потребностям в улучшении систем водоочистки и создании инновационных, устойчивых технологий.

Степень разработанности темы. В настоящее время существует значительное количество исследований, посвященных традиционным методам умягчения воды, таким как термический, химический и ионообменный методы. Однако применение мембранных технологий, особенно в сочетании с химическими реагентами, находится на стадии активного изучения. Многие работы посвящены анализу функционирования мембранных систем (обратный осмос, нанофильтрация) и их эффективности при удалении ионов жесткости. Однако вопросы оптимизации взаимодействия реагентов с мембранами, механизма образования и удаления комплексов жесткости, а также повышения долговечности мембранных систем остаются недостаточно изученными. Это указывает на необходимость дальнейших исследований в данном направлении, что делает данную работу актуальной и своевременной.

Цель работы: Разработка научных основ и принципов практического применения технологии реагентно-мембранного разделения многокомпонентных растворов.

Задачи работы:

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Исследовать механизм взаимодействия химических реагентов с ионами жесткости (кальция и магния).
2. Оптимизировать параметры использования мембранных технологий в сочетании с реагентами для предотвращения загрязнения мембран (фоулинга).
3. Разработать экспериментальную установку для реализации реагентно-мембранного метода.
4. Провести экспериментальные исследования по влиянию различных реагентов на эффективность умягчения воды.

5. Оценить долговечность мембран при использовании разработанного метода.

Научная новизна:

1. Установлено, что ИК-облучение в процессе кристаллизации из растворов способствует стабилизации величины заряда зародышей кристаллизации при достижении стехиометрического соотношения реагентов.

2. Показано, что распределённое дозирование реагента через мембранный контактор с капиллярными элементами повышает степень выделения целевого компонента (солей жесткости).

3. Установлено, что благодаря увеличению заряда частиц и оптимальному гидродинамическому режиму достигается стабилизация проницаемости пористых мембран при концентрировании золя вплоть до содержания 400г/л по твердой фазе.

Теоретическая и практическая значимость работы:

1. Впервые показана возможность реагентно-мембранного умягчения водно-спиртовых растворов с высоким уровнем жесткости.

2. Достигнут высокий заданный уровень умягчения в условиях стехиометрического количества добавляемого реагента.

3. Разработаны условия глубокого концентрирования золя солей жесткости на пористых мембранах без образования поляризационного слоя осадка на мембране.

4. Продемонстрирована возможность утилизации высушенного концентрата солей жесткости в качестве минерального удобрения.

5. По результатам исследования разработано предпроектное решение по умягчению ВМР газодобычи в виде автономной мобильной установки. Разработанная технологическая схема установки с расчетом материального баланса направлена для рассмотрения в ООО "Газпром-проектирование".

Методология и методы исследования

1. Обоснование методологического подхода

Методология исследования основана на интегрированном подходе, сочетающем реагентные и мембранные методы очистки многокомпонентных

водных растворов. Применение данного подхода позволяет повысить эффективность разделения и снизить затраты на эксплуатацию оборудования.

2. Теоретические методы исследования

- Анализ литературы и теоретических основ реагентного умягчения и мембранных технологий.
- Моделирование процессов кристаллообразования и массопереноса в многокомпонентных растворах.
- Расчёт стехиометрии химических реакций для осаждения и перевода солей жесткости в нерастворимые формы.

3. Экспериментальные методы исследования

- Подготовка растворов и реагентов - Приготовление модельных многокомпонентных растворов, содержащих ионы кальция, магния и других компонентов, имитирующих реальные водно-метанольные системы.
- Проведение реагентной фазовой инверсии - Добавление фосфатов и других реагентов для изменения фазового состояния солей жесткости при контролируемых условиях (температура, перемешивание, pH).
- Мембранное разделение - Использование керамических и полимерных мембран для отделения образованных осадков из раствора.

4. Аналитические методы исследования

- Определение жесткости воды - Титриметрический метод (комплексометрия) для количественного анализа концентрации ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} .
- Определение размера и заряда частиц - Динамическое светорассеяние (DLS) для измерения размеров частиц осадка и электрофоретическое рассеяние света (Zeta-потенциал) для определения поверхностного заряда частиц.
- Атомно-абсорбционный метод - Использование спектрофотометрии для точного анализа концентрации металлов в растворе.

5. Экспериментальная установка

Подробное описание установки для реагентно-мембранного разделения, включающей:

- Реакционный сосуд с системой перемешивания и поддержания температуры.
- Мембранный модуль с пористыми мембранами.
- Насосы и манометры для создания необходимого давления.
- Фильтры для предварительной очистки растворов от крупных примесей.

6. Методы обработки данных

- Статистическая обработка экспериментальных данных для определения погрешностей и достоверности результатов.
- Построение графиков зависимостей эффективности очистки от параметров процесса (концентрация реагента, давление, размер пор мембраны и т.д.).
- Корреляционный анализ для выявления ключевых факторов, влияющих на эффективность разделения.

7. Экспериментальные условия

- Диапазон температур:
- Рабочее давление:
- Реагенты: фосфаты натрия, сода, известь и другие осадители.
- Исходные растворы: водно-метанольные смеси с добавлением солей жесткости.

Положения, выносимые на защиту:

1. Обоснование выбора реагентно-мембранного метода для умягчения многокомпонентных водных растворов - Показано, что реагентно-мембранный метод эффективно удаляет соли жесткости (ионы Ca^{2+} и Mg^{2+}) из водно-метанольных растворов, сочетая осаждение солей реагентами и их последующее удаление с использованием мембранных фильтров. Это позволяет минимизировать поляризационные явления и засорение мембран, а также повысить их производительность.

2. Оптимизация процесса осаждения солей жесткости - Установлено, что для обеспечения эффективного осаждения и управления процессом кристаллообразования необходимо поддерживать стехиометрически равное соотношение реагента (например, фосфатов) и солей жесткости. Фазовый переход регулируется концентрацией осадителя, температурой и интенсивностью перемешивания.
3. Эффективность мембранного разделения коллоидных систем - Определено, что оптимальными для реагентно-мембранного разделения являются керамические мембраны с пористостью 0,4–0,8 мкм. Они позволяют эффективно выделять наночастицы солей жесткости и предотвращают их ассоциирование в крупные агрегаты.
4. Снижение расхода реагентов и повышение экологической безопасности процесса - Продемонстрировано, что расход реагента-осадителя в реагентно-мембранном методе в 2–3 раза ниже по сравнению с традиционным реагентным умягчением. Отработанный концентрат солей жесткости утилизируется в виде текучего шлама с содержанием твердой фазы до 100 г/л, что снижает экологическую нагрузку.
5. Повышение производительности и снижение энергозатрат- Реагентно-мембранный метод характеризуется высокой производительностью при низких рабочих давлениях (до 4 атм), что уменьшает энергозатраты на процесс и делает его экономически целесообразным для промышленного применения.
6. Перспективы применения технологии - Разработанный метод применим не только для очистки водно-метанольных растворов газодобычи, но и для других многокомпонентных водных систем, требующих селективного удаления солей жесткости и других загрязнителей.

Достоверность полученных результатов подтверждается использованием стандартных, апробированных в лабораторных и промышленных условиях методик исследования, современных методов анализа и обработки полученных результатов.

Апробация работы. Результаты диссертации представлены и обсуждены на Международной научно-практической конференции (г. Волжский, 2021), XXXVII Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2023», XX Международной научно-практической конференции, Уфа, «Наука, образование, производство для противодействия техногенным угрозам и решения экологических проблем (Техносферная безопасность-2023)», международной научно-практической конференции, Севастополь «Экологическая, промышленная и энергетическая безопасность – 2023», XII международном водно-химическом форуме (г. Минск, 2024).

Публикации. Результаты исследований по теме диссертации опубликованы в 12 работах, включая 3 статьи, изданных в журналах, входящих в перечни Scopus, Chemical Abstracts и GeoRef, а также 2 статьи в прочих изданиях и 7 тезисов докладов на конференциях.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, списка работ. Общий объем работы 147 страниц, включая 71 рисунка, 15 таблиц, библиографию из 123 наименований и приложения.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Жесткая вода и характеристики жесткой воды

Жесткая вода — это вода с высоким содержанием ионов кальция и магния. Кальций обычно образует в воде соединения карбоната кальция CaCO_3 в форме известняка и мела или сульфата кальция CaSO_4 . Преобладающая форма магния - доломит $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. Жесткая вода не вредит здоровью. Самый простой способ обнаружить жесткость воды — это испытание на образование пены: мыло или синтетические ПАВ при взбалтывании легко пенятся в мягкой воде. Более точные измерения жесткости можно получить с помощью титрования [7]. Большая часть жестких вод — это подземные воды, поскольку жесткость воды в большинстве подземных вод естественным образом возникает в результате контакта с известняками, осадочными породами и минералами, содержащими кальций [8]. Жесткость также может возникать локально в грунтовых водах из-за сточных вод химической и горнодобывающей промышленности или чрезмерного внесения извести в почву в сельскохозяйственных районах [9].

Жесткость воды измеряется в единицах концентрации карбоната кальция (CaCO_3) в миллиграммах на литр (мг / л) воды.

Таблица 1.1 – Жесткость воды

Жесткость	Концентрация CaCO_3
Мягкая	< 60 мг/ л
Средне мягкая	60 мг/ л < 120 мг/л
Жесткая	120 мг/л < 180 мг/л
Высокой жесткая	больше 180 мг/л

Существует несколько принятых единиц измерения жесткости воды. Наиболее распространенные из них – это миллиграмм-эквиваленты на литр, градусы жесткости и миллионная доля (ppm).

Миллиграмм-эквиваленты на литр выражают количество катионов кальция и магния, при этом один миллиграмм-эквивалент на литр равен одному градусу жесткости:

$$1 \text{ мг-экв/л} = 1^\circ\text{Ж} \quad (1)$$

Миллионная доля или ppm – это американская единица измерения, равная 0,02 °Ж. По государственному стандарту ГОСТ 31865–2012 «Вода. Единица жесткости», жесткость воды выражают в градусах жесткости °Ж.

Иногда жесткость связывают с параметром TDS (общее количество растворенных веществ). Параметр (TDS) относится к количеству всех неорганических веществ, растворенных в воде. Это означает, что он будет включать в себя ионы, которые создают жесткость воды, например, кальций, а также ионы, которые не влияют на жесткость воды, например, натрий. При уровне TDS выше 170 ppm вода считается жесткой. Умягчители воды не снижают TDS, их добавляют, заменяя натрий на ионы жесткости, что фактически увеличивает TDS.

1.1.1 Постоянная жесткость

Постоянная жесткость воды обусловлена присутствием растворимых солей кальция и магния, таких как сульфаты (CaSO_4 , MgSO_4), хлориды (CaCl_2 , MgCl_2), нитраты ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$) и другие соли сильных кислот. Эти соединения не удаляются при кипячении, в отличие от временной (карбонатной) жесткости, обусловленной гидрокарбонатами. Постоянная жесткость, как и временная, вносит вклад в общее содержание ионов жесткости в воде. Ионообменные методы позволяют удалять как временную, так и постоянную жесткость, так как все катионы кальция и магния, независимо от природы их анионов, эффективно заменяются на ионы натрия или водорода на соответствующих ионитах.

Следует отметить, что образование накипи в тепловом оборудовании и на внутренних поверхностях труб связано преимущественно с временной

(карбонатной) жесткостью. При нагревании воды гидрокарбонаты кальция и магния разлагаются с образованием малорастворимых соединений, таких как карбонат кальция и гидроксид магния, которые выпадают в осадок и формируют известковый налёт. Постоянная жесткость также может способствовать увеличению общего солесодержания и ухудшению эксплуатационных характеристик воды, однако сама по себе она не является причиной образования накипи при кипячении.

В быту и в промышленности для снижения жесткости воды применяются ионообменные смолы, способные удалять как катионы кальция и магния, так и другие поливалентные ионы. Эти методы являются универсальными для устранения общей жесткости, независимо от её происхождения [10].

1.1.2 Временная жесткость

Временная жесткость воды обусловлена наличием карбонатов и бикарбонатов кальция и магния, которые осаждаются при нагревании. При кипячении бикарбонаты превращаются в карбонаты, что снижает жесткость после охлаждения. Устранение временной жесткости сложно, так как её степень зависит от концентрации карбонатов и их взаимодействия с кальцием и магнием.

Временная жесткость также имеет серьезные последствия, например, образование отложений. Временная жесткость воды также может усилить действие коррозии, при которой один металл предпочтительно корродирует при контакте с другим металлом, когда оба находятся в контакте с электролитом [11].

1.2 Методы умягчения воды

Существует множество различных методов умягчения воды. В настоящее время для умягчения воды применяют физические, физико-химические, химические, мембранные и другие методы. Их выбор для конкретной технологической задачи определяется качеством исходной воды, необходимой глубиной умягчения, технико-экономическими расчетами. Далее будут

представлены некоторые методы умягчения воды как очень распространенные, так и более новые, которые пока не нашли широкого применения [12].

Таблица 1.2 – Степень умягчения воды разными методами

Метод	Эффективность	остаточная жесткость
Ионообменные	95–99%	0.1–0.5 мг-экв/л
Обратный осмос	85–99%	0.1–2 мг-экв/л
Термический	70–80%*	1.5–3 мг-экв/л
Реагентный	80–95%	0.5–2 мг-экв/л
Электродиализ	50–90%	1–5 мг-экв/л

В практике умягчения воды известны следующие основные четыре метода умягчения:

1. Термический
2. Реагентный
3. Ионобменный
4. Мембранный

В таблице 1.2 сведены данные о глубине умягчения воды представленными ниже методами. Далее рассмотрим каждый из этих способов для решения задачи умягчения водных растворов.

1.2.1 Термический метод

Термический способ заключается в нагреве исходной смеси до того момента, пока не начнут выпадать в осадок карбонаты кальция и магния. Обычно температура составляет около 100 °С, остаточное значение жёсткости в очищенном растворе – до 0,7 мг-экв/л [13]. Данным методом можно удалить только временную жесткость. Процесс сопровождается следующей химической реакцией:



Образованный осадок затем отфильтровывается. Полностью устранить жесткость не получается, так как осадок незначительно растворяется в воде.

1.2.2 Известкование

Известкование – один из наиболее популярных способов. Считается оптимально использовать известковый метод тогда, когда качество конечного продукта не определяется некарбонатной жёсткостью. Он заключается в добавлении гашеной извести $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [14,15]. Воду предварительно подогревают, затем вводят известь, которая растворяется, распадаясь на ионы гидроксила и кальция:



Это приводит к тому, что растворенный углекислый газ и гидрокарбонаты переходят в нерастворимые карбонаты:



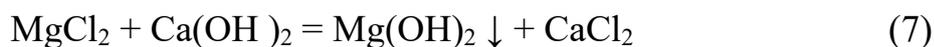
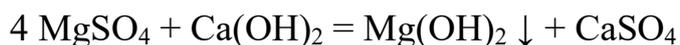
Увеличение концентрации ионов CO_3^{2-} и присутствие ионов Ca^{2+} , добавленных через известь, приводят к осаждению карбоната кальция, поскольку достигается превышение произведения растворимости:



При избытке извести осаждаются также гидроксид магния:



Одновременно магниевые соли некарбонатной жесткости переходят в кальциевые:



Гашеная известь – это один из наиболее дешевых реагентов. Известкование воды применяется для воды с высокой карбонатной и низкой некарбонатной жесткостью. Этот метод также подходит, когда удаление солей некарбонатной жесткости не требуется. Нагрев воды до 80–90°C позволяет достичь умягчения до уровня 0,2–0,4 мг-экв/л [16].

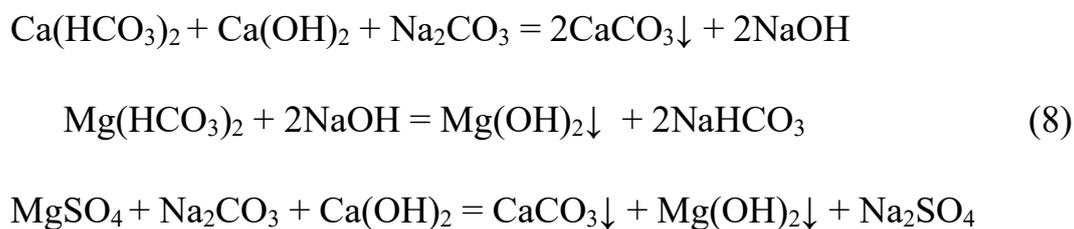
Осаждение CaCO_3 и Mg(OH)_2 может быть усилено добавлением коагулянтов, таких как хлорид или сульфат железа (FeCl_3 , FeSO_4), которые способствуют агрегации образующихся частиц и ускоряют их осаждение. Для повышения эффективности умягчения важно поддерживать pH в пределах 9,0–10,5 и точно рассчитывать дозу извести в зависимости от состава воды. Как правило, используется избыток реагента по сравнению со стехиометрическим соотношением, что повышает затраты и является недостатком метода. [17–19].

1.2.3 Реагентные методы

Суть реагентного метода заключается в том, что в воду добавляются реагенты, образующие с катионами Ca^{2+} и Mg^{2+} нерастворимые соединения, выпадающие в осадок, которые в дальнейшем отделяют в осветлителях, отстойниках и осветлительных фильтрах. В зависимости от того, каким химическим реагентом соли жесткости переводят в нерастворимое состояние, различают следующие разновидности данного способа: известкование, содо-известкование, содо-натровое умягчение, бариевое, фосфатное, оксалатное осаждение и другие [20].

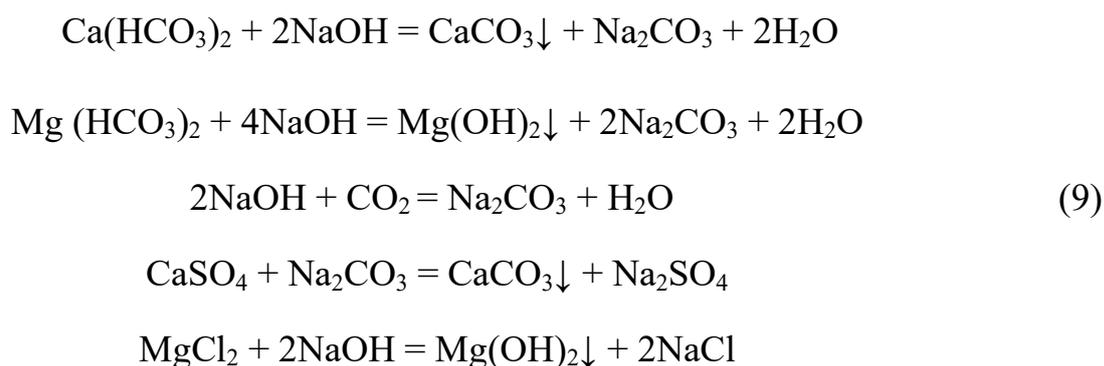
Известково-содовый метод позволяет понизить карбонатную и некарбонатную жесткость. Его часто используют совместно с термическим, чтобы ускорить процесс выпадения осадка из коллоидного состояния.

В этом методе в раствор добавляют гашеную известь $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и соду Na_2CO_3 , при этом протекают следующие реакции:



При известково-содовом методе благодаря избытку ионов HCO_3^- происходит более полное осаждение солей жесткости, чем при обычном известковании. Повышение температуры и добавление избытка осадителя могут снизить остаточную жесткость до 0,35 мг-экв/л. Доза реагента при этом превышает стехиометрическое соотношение 1:1.

Содово-натриевый метод эффективно устраняет как временную, так и постоянную жесткость, но выделение углекислого газа в процессе усиливает коррозию металлов. В известковом процессе, после осаждения карбонатов, дальнейшее снижение жесткости не происходит, и вместо магниевой жесткости появляется некарбонатная жесткость, вызванная кальцием. Добавление соды способствует обменным реакциям, осаждающим соли кальция.

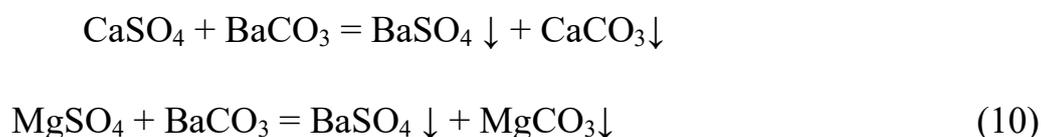


Для определения оптимальных доз реагентов и контроля процесса проводят пробное умягчение воды. Предварительно измеряют карбонатную и некарбонатную жесткость, содержание свободной углекислоты и ионов магния, что позволяет рассчитать требуемые дозы извести и соды.

Интенсификация процесса известково-содового умягчения достигается подогревом воды, при этом заметное улучшение эффекта наблюдается при температуре 35–40°C. Контроль процесса осуществляется поддержанием определённого уровня рН. Осветление воды после добавления реагентов проводят в осветлителях с взвешенным осадком, а затем фильтруют через фильтры или вихревые реакторы.

Важным эксплуатационным показателем правильности выбора доз реагентов и завершения процесса умягчения является показатель стабильности воды. Стабильность определяется изменением щелочности воды в процессе фильтрации, что связано с выделением и отложением карбоната кальция на фильтрующей среде. Бариевое умягчение используется для устранения сульфатной жесткости. Для этого применяются карбонат, гидроксид или алюминат бария.

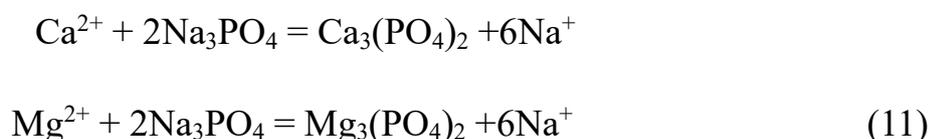
Реакции умягчения с карбонатом бария могут протекать следующим образом:



Метод применяется редко в связи с высокой стоимостью реагентов и их токсичностью.

Фосфатный метод считается одним из эффективных реагентных методов – жёсткость воды можно снизить до низких пределов, которые не достигаются при использовании иных осаждающих веществ. Кроме того, при использовании фосфатного умягчения наблюдается низкая коррозионная активность относительно металла трубопроводов.

Описывается процесс следующей химической реакцией:



Для подготовки воды для питания паровых котлов использование исключительно фосфатов считается неэкономичным из-за их значительно более высокой стоимости по сравнению с известью и содой. Вместо этого применяется термохимический метод с последующим фосфатным умягчением. Этот метод заключается в подогреве воды выше 100°C и применении извести и соды, реже – каустической соды с добавлением соды.

Высокотемпературная обработка приводит к интенсификации процессов укрупнения и осаждения хлопьев. При этом методе коагулянты не используются. Необходимые дозы реагентов меньше, чем при стандартных температурах, поскольку из воды, нагретой выше 100°C , практически полностью удаляется свободная углекислота. В качестве фосфатного реагента в данном процессе обычно используют ди- или тринатрийфосфат.

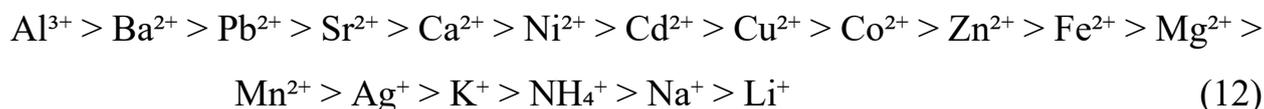
Фосфатирование снижает коррозионное действие воды на металлические трубопроводы. Умягчение проводят при температуре $105\text{-}150^{\circ}\text{C}$. Преимуществом этого метода является то, что даже без повышения температуры реакция осаждения проходит мгновенно.

В общем случае реагентный метод требует затрат на реагенты выше стехиометрически потребного количества. Образовавшиеся в процессе реагентной очистки стоки и шламы необходимо утилизировать [21].

1.2.4 Ионообменный метод

Метод ионного обмена для удаления из воды катионов жесткости существует нескольких видов: Na-катионирование, H-Na-катионирование или H-катионирование с голодной регенерацией [22]. Ионообменное извлечение солей жесткости позволяет достичь практически любой заданной степени очистки, даже при высоком солевом фоне. Используются два типа ионитов: сильнокислотные и слабокислотные катиониты. Кислотность и селективность катионита определяется его функциональными группами.

Сильнокислотные катиониты (например, КУ-2-8) содержат сульфогруппы и функционируют в широком диапазоне рН от 0 до 14, наилучшие результаты достигаются при рН от 2 до 14. Они способны сорбировать все катионы металлов. Ряд селективности для катионита КУ-2-8 выглядит следующим образом:



Каждый элемент в ряду сорбируется сильнее и может вытеснить следующий. Сильнокислотные сульфокатиониты, такие как марка КУ, сорбируют все катионы металлов и функционируют в диапазоне рН от 0 до 14, но наиболее эффективны при рН от 2 до 14. Реакции ионного обмена на катионитах описываются ниже представленными уравнениями. Если катионит находился в солевой Na^+ -форме, то извлекаются катионы, расположенные левее, и заменяются на Na^+ (рис. 1.1).

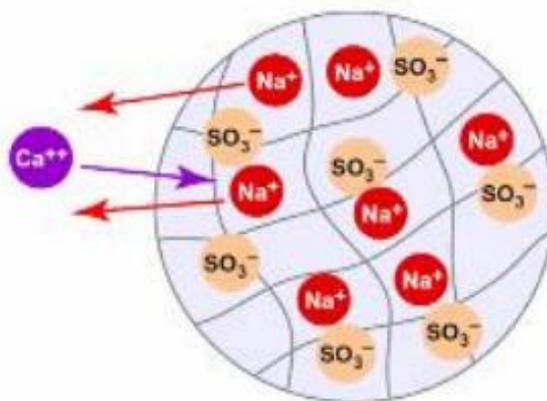
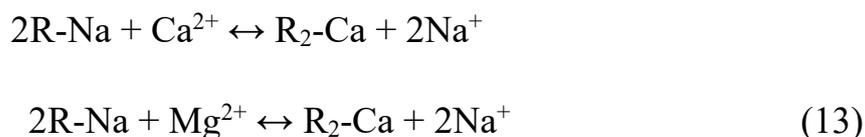


Рисунок 1.1 – Схема обмена ионов из раствора на противоионы матрицы катионита в Na^+ - форме.

Из воды в результате ее контакта с ионитами извлекаются катионы Ca^{2+} и Mg^{2+} , которые заменяются ионом Na^+ :



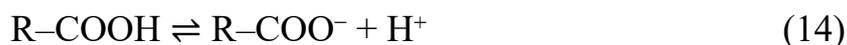
При этом кислотность раствора практически не изменяется. Степень очистки от солей жёсткости при одноступенчатой прямоточной регенерации составляет не менее 0,05 мг-экв/дм³, а при противоточной — менее 0,005 мг-экв/дм³.

Регенерация сильнокислотных катионитов осуществляется раствором поваренной соли (NaCl) с концентрацией 8–12%. При этом ионы Ca²⁺ и Mg²⁺ вытесняются ионами Na⁺, и ионообменная смола восстанавливает свою рабочую форму. Соляная кислота в схемах умягчения не используется для регенерации сильнокислотных катионитов, так как это может привести к переходу части ионита в Н-форму, что нарушает условия процесса.

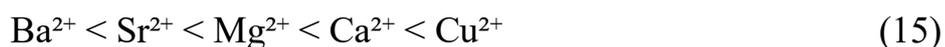
Следует также отметить, что при эксплуатации катионита в натриевой форме, пропускание через него растворов с рН выше 13–14 может привести к образованию осадков гидроксида кальция (Ca(OH)₂) внутри зерен в случае наличия в них Ca²⁺, что приведёт к разрушению структуры ионита [23]. Поэтому перед ионным обменом, особенно после щелочной обработки или известкования, необходимо провести нейтрализацию среды.

Рабочая обменная ёмкость сильнокислотных сульфокатионитов составляет 1,8–2,1 мг-экв/см³ в зависимости от условий эксплуатации, однако она не является равной полной обменной ёмкости, которая всегда выше и определяется в лабораторных условиях.

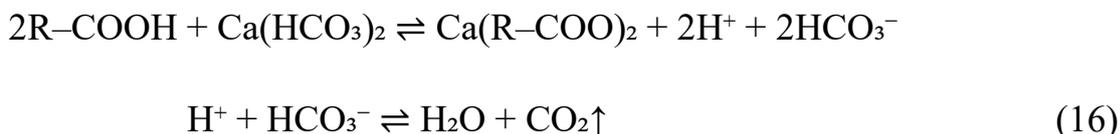
Слабокислотные катиониты, такие как карбоксильные иониты, содержат функциональные группы –COOH и диссоциируют при рН 5–14. Они избирательно взаимодействуют с ионами водорода и многозарядными катионами, преимущественно в щелочной среде (рН > 7), в которой они эффективны:



Ряд селективности для слабокислотного пористого катионита обычно имеет обратный порядок по сравнению с сильнокислотными ионитами и зависит от рН. Примерный порядок для двухзарядных катионов:



В процессе ионного обмена с солями жёсткости протекают следующие реакции:



Таким образом, слабокислотные иониты снижают щёлочность воды и одновременно выполняют умягчение, но не удаляют ионы Na^+ и K^+ . Регенерация проводится стехиометрическим количеством кислоты, чаще всего соляной или уксусной.

Недостатки ионообменного метода включают необходимость постоянной регенерации смол, наличие реагентного хозяйства и образования высокоминерализованных сточных вод, требующих последующей утилизации. Также со временем происходит истирание и механическое разрушение ионитных гранул, что требует их замены и утилизации как твёрдых отходов на специализированных полигонах. Оборудование для реализации процесса ионного обмена требует значительных капиталовложений и сложной наладки [24].

1.2.5 Мембранные методы умягчения

Мембранные методы умягчения представляют собой методы, при которых применяются полупроницаемые мембраны для удаления солей из раствора. Разделение происходит на молекулярном уровне, и современные технологии позволяют добиться степени очистки до 99% и выше [25,26].

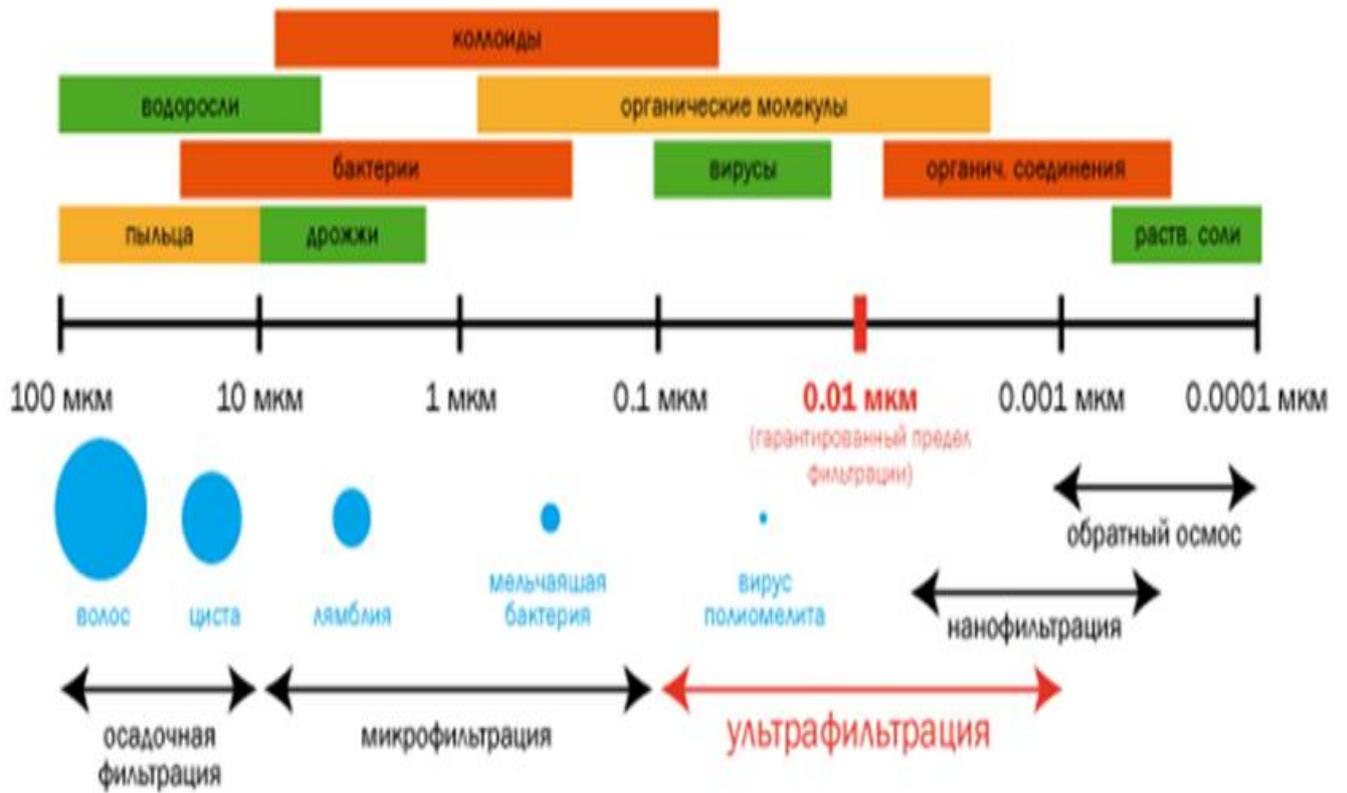


Рисунок 1.2 – Спектр фильтрации

Самое большое распространение получили баромембранные процессы, движущей силой которых является разница давлений. На рисунках 1.2 и 1.3 представлено сравнение баромембранных методов и обычной фильтрации по размеру частиц, которые можно отделить тем или иным методом, и по величине давления, которое требуется для процесса [27].

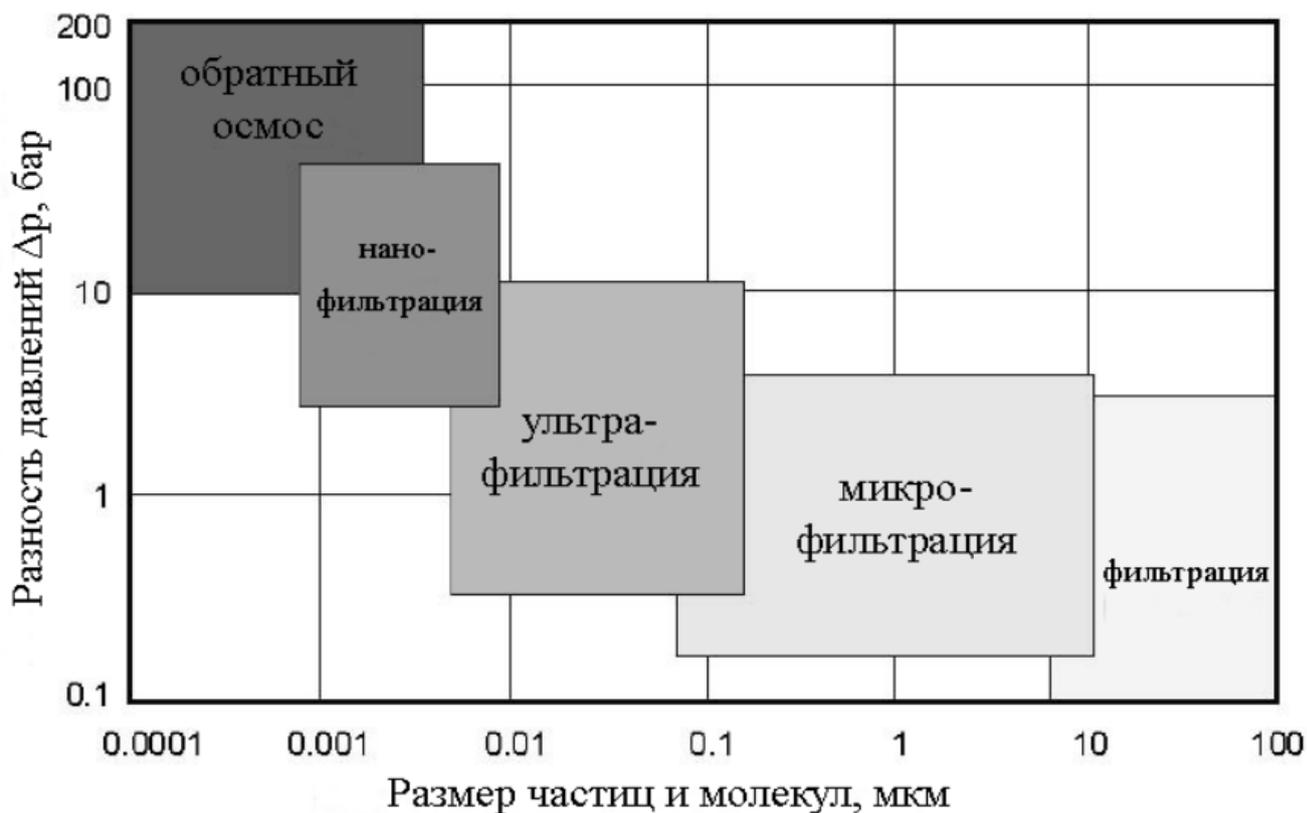


Рисунок 1.3 – Разделительные способности мембранных процессов в зависимости от размера задерживаемых частиц и рабочего давления

Нанофильтрация — это передовая мембранная технология, используемая для умягчения воды путём селективного удаления ионов, вызывающих жёсткость, таких как кальций (Ca^{2+}) и магний (Mg^{2+}). В процессе нанофильтрации используются полупроницаемые мембраны с размером пор от 0,1 до 1 нанометра. Эти мембраны эффективно задерживают двухвалентные ионы, которые вызывают жёсткость воды, при этом пропускают одновалентные ионы, такие как натрий (Na^+) и калий (K^+) [28].

Основные преимущества:

1. Снижение использования химикатов: в отличие от ионного обмена, который требует соли для регенерации, нанофильтрация умягчает воду без дополнительных химикатов, что делает процесс более экологически безопасным.

2. Низкое энергопотребление: нанофильтрация работает при более низком давлении по сравнению с обратным осмосом, что снижает затраты на энергию.
3. Масштабируемость: подходит как для бытовых, так и для промышленных применений, обеспечивая гибкость в очистке воды.
4. Высокая степень водоотдачи: производит смягчённую воду с минимальными отходами, что делает этот метод эффективным решением для смягчения воды [29].

Проблемы и особенности применения;

1. Загрязнение мембран (Fouling): Засорение мембран из-за накопления органических веществ, накипи или взвешенных частиц может снижать эффективность наномембранной фильтрации. Для предотвращения засорения необходимы регулярные процедуры очистки и предварительная подготовка воды [30,31].
2. Начальные затраты: первоначальные вложения в наномембранные системы могут быть выше по сравнению с традиционными методами смягчения воды. Однако долгосрочные преимущества, такие как сокращение использования химикатов и снижение эксплуатационных расходов, могут компенсировать эти начальные затраты [32].
3. Замена мембран: со временем мембраны могут изнашиваться и требовать замены, что может увеличить затраты на обслуживание. В настоящее время ведутся исследования по разработке более долговечных и устойчивых к засорению мембран [33].

Наномембранная фильтрация предлагает высокоэффективный, устойчивый и безхимический подход к смягчению воды, что делает её привлекательной альтернативой традиционным методам. Используя передовые мембранные технологии, можно добиться получения качественной мягкой воды с уменьшенным воздействием на окружающую среду и снижением эксплуатационных затрат. По мере развития нанотехнологий потенциал наномембранной фильтрации для преобразования процессов смягчения воды и других применений в водоочистке становится всё более значительным [34-36].

1.3 Проблемы газодобычи

1.3.1 Применение метанола в газодобыче

1.3.1.1 Свойства метанола

Метанол (CH_3OH) — бесцветная жидкость с запахом, напоминающим этиловый спирт. Плотность $0,79 \text{ г/см}^3$, температура кипения $64\text{--}65,5^\circ\text{C}$. Растворим в спиртах и органических соединениях, смешивается с водой, легко воспламеняется. Температура вспышки — 8°C , взрывоопасен при испарении. Пределы воспламенения: $6,7\text{--}34,7\%$ по объему, температурные — -7 и 39°C [37].

1.3.1.2 Использование метанола на газодобывающих предприятиях

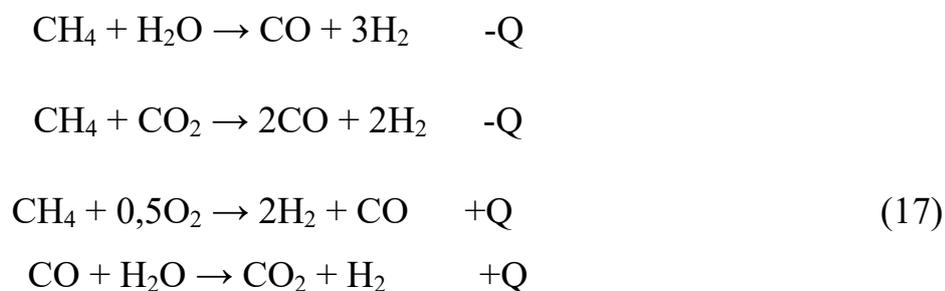
Метилловый спирт обладает высокой способностью препятствовать образованию гидратов. Среди прочих термодинамических ингибиторов метанол обладает низкой температурой замерзания и небольшой вязкостью. Также важным его преимуществом является то, что метилловый спирт и его растворы не подвергают коррозии материал работающего оборудования и трубопроводов. А относительно низкая стоимость сделала метанол одним из востребованных ингибиторов гидратообразования [38,39]. Состав гидратов зависит от продолжительности взаимодействия воды и газа, но в общем случае выражается формулой $\text{C}_n\text{H}_{2n+2} \cdot m\text{H}_2\text{O}$. Они напоминают белые кристаллы снега [40].

1.3.2 Получение метанола

Синтез метанола из CH_4 и H_2O на данный момент является одним из ключевых способов получения CH_3OH . Сырьем в данной технологии является природный газ, хотя хорошо подойдет коксующийся уголь, утиль нефтепереработки, газы производства ацетилена пиролизом природного газа. Но в северных регионах России выгодно применять именно природный газ, так как вблизи осуществляется промышленная добыча газа, где и требуется метиловый спирт.

Каталитическое производство метилового спирта можно разделить на 3 стадии:

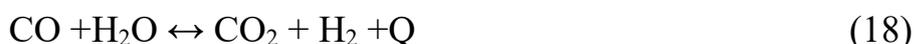
- 1) Гидродесульфуризация. Процесс очистки природного газа от серы. Сероводород, который выделяется при гидродесульфуризации, поглощают поглотителями, в состав которых входит цинк. Очистка сернистых соединений необходима, поскольку сера отравляет Ni-катализаторы, используемые в конверсии природного газа [41].
- 2) Конверсия природного газа в синтез-газ. В зависимости от применяемых окислителей конверсия метана описывается уравнениями:



Осуществляют каталитическую конверсию метана, используя Ni-катализаторы со всевозможными добавками. Процесс идет с водяным паром в печах трубчатого типа, обогрев внешний, либо с парокислородной смесью в шахтных установках при пониженном (0,15—0,2 МПа) и повышенном (2—3 МПа) давлении [42]. Газ сжимают после охлаждения и конденсации водяных паров.

- 3) Каталитический синтез CH_3OH . На выходе с реактора газ в концентрации 3—5% метанола охлаждают и конденсируют полученные продукты реакции. Газ,

который остался непроконденсирован, отправляют на рецикл в реактор. Получаем на выходе метанол-сырец [43].



Активность катализатора влияет на температуру процесса и варьируется от 250°C до 420°C. Существуют высокотемпературные и низкотемпературные катализаторы. Высокотемпературные катализаторы обладают термостойкостью, низкой чувствительностью к ядам, однако их активность зависит от повышенных температур и давления (370°C–420°C, 20–35 МПа). Низкотемпературные катализаторы (ZnO–CuO–Al₂O₃ или ZnO–CuO–Cr₂O₃) проявляют высокую активность при сравнительно низких температурах (250°C–300°C, 5–10 МПа), что позволяет снизить энергетические затраты на проведение процесса. Однако они менее устойчивы к температурному воздействию и подвержены необратимому отравлению ядами, что ограничивает их срок службы и требует более тщательного контроля качества сырья. Таким образом, выбор типа катализатора представляет собой компромисс между энергоэффективностью и эксплуатационной надёжностью.

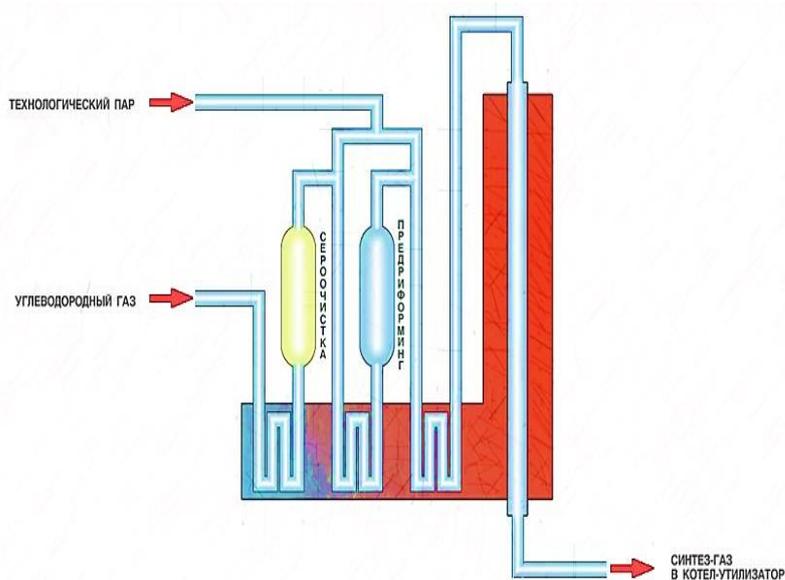


Рисунок 1.4 – Конверсия метана

1.3.2.1. Многотоннажное производство

Схематично на рисунке 1.5 представлен процесс получения метанола. Получают его из оксида углерода и водорода. Установка синтеза работает под высоким давлением [45,46].

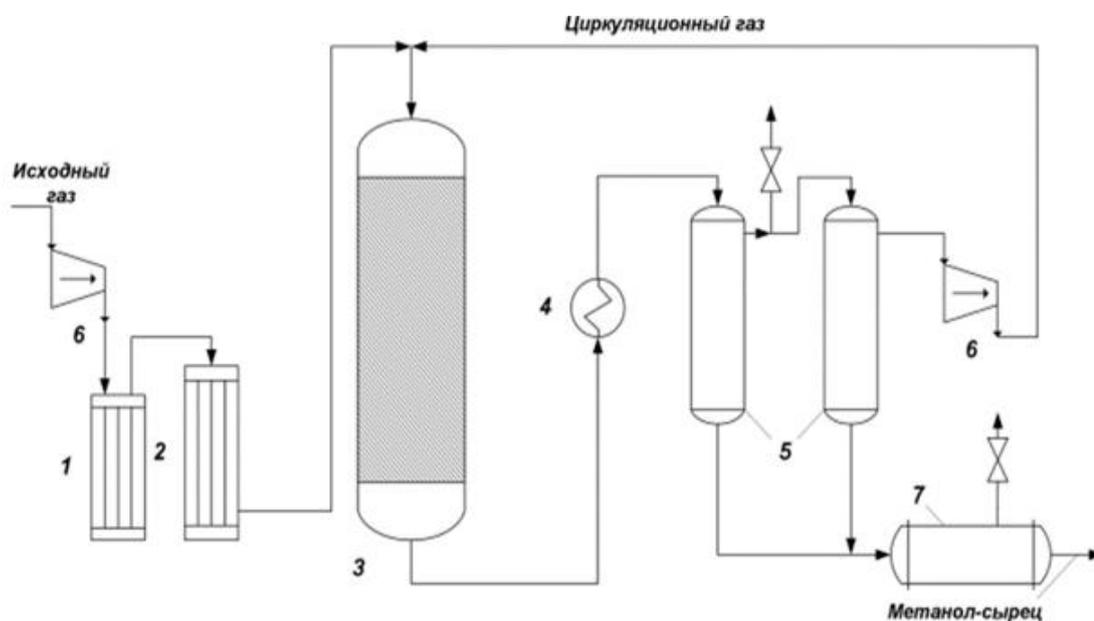


Рисунок 1.5 – Схема синтеза метанола. 1 – масляный фильтр; 2 – угольный фильтр; 3 – колонна синтеза; 4 – холодильник-конденсатор; 5 – сепараторы; 6 – компрессоры; 7 – сборник

Этапы технологического процесса следующие:

- 1) Синтез-газ, сжатый до 32 МПа, очищается от примесей через масляные и угольные фильтры.
- 2) Очищенный газ смешивается с циркуляционным газом из компрессора и проходит через кольцевой зазор между катализаторной коробкой и колонной. Затем газ нагревается до 330–340°C в теплообменнике, проходит через пять слоев катализатора и направляется в холодильник-конденсатор для охлаждения.
- 3) На данной стадии газ охлаждается до 30-35°C, и полученные продукты конденсируются.

- 4) Так как помимо метилового спирта, в продуктах синтеза присутствует ряд других органических соединений, то необходимо отделить их. Таким образом, после конденсации продуктов синтеза они направляются в сепаратор 5, где метанол-сырец отделяют.
- 5) Выделившийся метанол-сырец отправляют в сборник 7 и выводят на ректификацию.
- 6) В сепараторе 5 газ сжимают до требуемого рабочего давления в компрессоре 6 и отправляют на рецикл [46].

1.3.2.2. Малотоннажное производство

Во многих литературных источниках предлагается производить метанол в непосредственной близости к газодобывающему предприятию [47]. Но подобное решение требует разработки особой технологии синтеза, ведь способы получения метилового спирта, используемые на специализированных предприятиях, рассчитаны на многотоннажное производство.

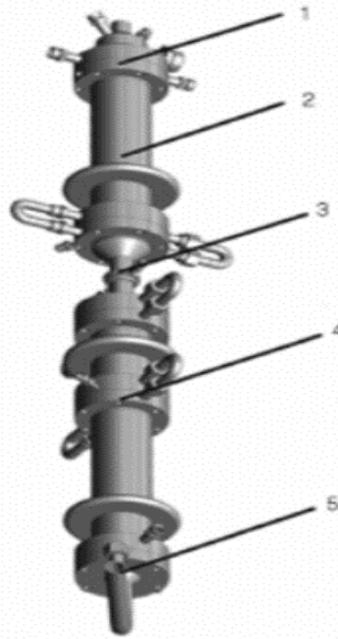


Рисунок 1.6 – Генератор синтез-газа (ВТР): 1 - смесительная головка; 2 – камера сгорания; 3 - узел впрыска; 4 - испарительная камера; 5 - патрубок выхода синтез-газа

Так в работе [48] предлагается способ получения метанола, заключающийся в том, чтобы некаталитическим парциальным окислением выделить синтез-газ по следующей реакции:



А для ее осуществления предлагается использовать газогенераторы – химические реакторы, принцип действия которых схож с работой жидкостных ракетных двигателей (рис.1.6).

Данный способ имеет ряд противоречащих друг другу преимуществ и недостатков, однако главной особенностью, которая делает его рентабельным, становятся малые массогабаритные характеристики оборудования, что приводит к значительному сокращению площади, занимаемой установкой. Это является неотъемлемым требованием к организации малотоннажного производства.

1.3.2.3. Регенерация ингибитора

Все вышеперечисленные способы, цель которых заключается в том, чтобы удовлетворить необходимость в метаноле на газовых месторождениях, подразумевают его бесперебойное восполнение путем превращения исходного сырья - ресурса, что добывает предприятие. Поэтому возникает вопрос рациональности расходования собственного продукта на такое обеспечение. Конечно, данный способ дает возможность повсеместного использования, однако идея регенерировать отходы технологического процесса представляется более перспективной и экологически и экономически эффективной. Кроме того, восстановление метанола позволяет решить проблему опасности и большого объема стоков предприятия. В наше время все чаще наблюдается тенденция к организации работы так, чтобы создавался замкнутый цикл сырья и отходов. В соответствии с этим были разработаны различные способы переработки подтоварных вод газодобывающих предприятий с целью извлечения из них метанола [49-51].

1.3.3. Состав и источники подтоварной воды

Попутная (подтоварная вода) отделяется в процессе сепарации продуктов скважины от природного газа и углеводородного конденсата. В своем составе она содержит ингибитор гидратообразования, механические примеси и соли: карбонаты, силикаты, сульфаты и соединения железа [52]. Могут также содержаться и органические вещества, например, диэтиленгликоль.

Механические примеси, попавшие в водно-метанольный раствор из первичных сепараторов, представлены частичками породы пласта, выносимыми с газом, и продуктами коррозии. Содержание механических примесей расчету не поддается и по имеющимся фактическим данным может составлять 100–300 мг/л [53]. Как правило, их удаляют при помощи фильтров.

Таблица 1.3 – Анализ состава ВМР Ковыктинского газового месторождения

Параметры	Концентрация	
	мг/л	мг-экв/л
Натрий	17566	763,74
Кальций	11260	563,00
Магний	1440	118,42
Хлорид-ионы	51192	1442,03
Сульфат-ионы	113,1	1,178
Железо общее	98,5	
Кремний	28,8	
Нефтепродукты	0,69	
Общее солесодержание (по сухому остатку)	10,2%	
Содержание метанола	31%	
рН	5,08	
Взвеси (природа не установлена)	36,0	

Состав их зависит от типа месторождения природного газа, по виду которого определяют способ подготовки топлива к транспортировке. Так для залежей, представляющих собой в основном скопление метана, применяют процессы адсорбции и абсорбции. А для залежей, содержащих в себе углеводороды в жидком состоянии, используется метод низкотемпературной сепарации (см. рисунок 1.7).

В образцах водно-метанольного раствора (ВМР) содержатся твердофазные загрязнения неустановленной природы в виде крупных частиц (до 5 мм) черного цвета и мелких взвесей в виде мутности.

Низкотемпературной сепарацией называется процесс извлечения жидких углеводородов из газов путем их конденсации при пониженных температурах с последующим разделением равновесных газов и жидкой фазы [54].

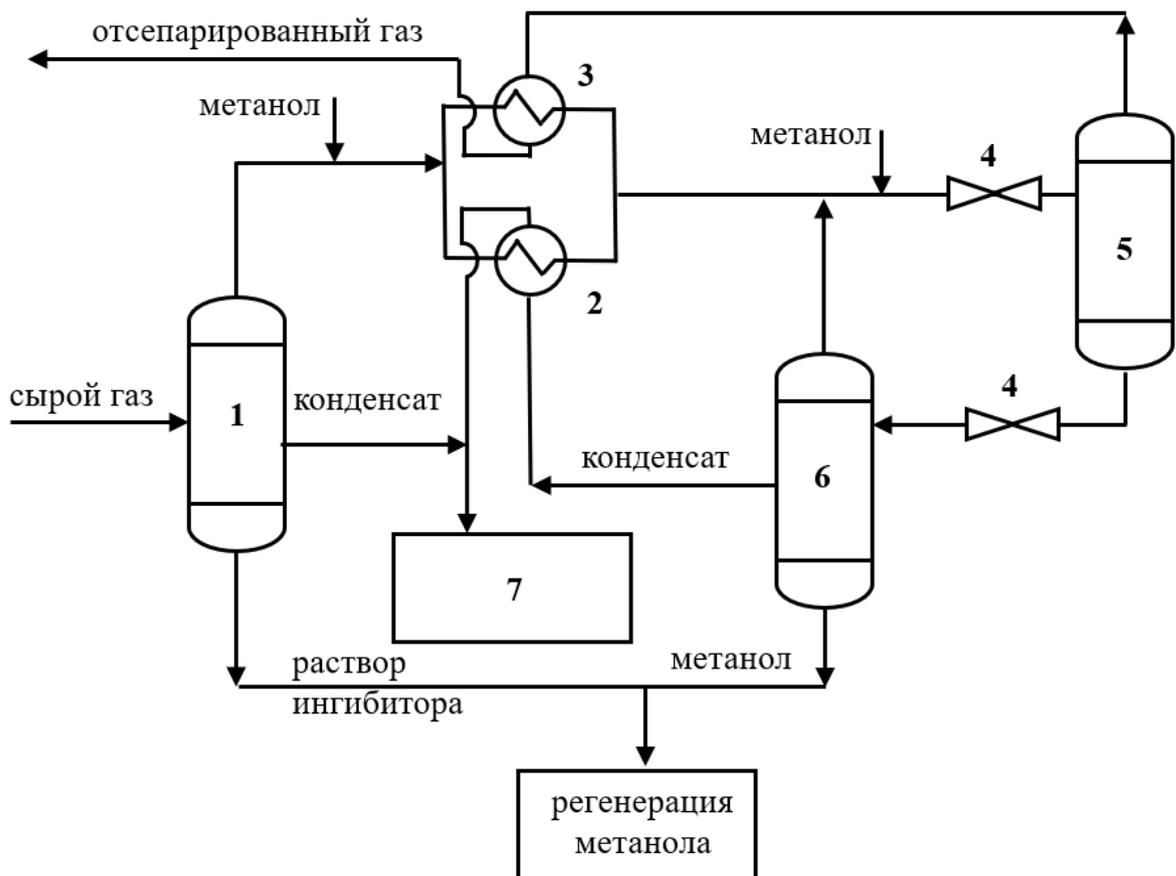


Рисунок 1.7 – Базовая схема низкотемпературной сепарации

На первой ступени сепарации (1) происходит разделение потока на пластовую воду с ингибитором, углеводородный конденсат и газ, который затем направляют в теплообменники (2, 3), чтобы предотвратить гидратообразование. Перед этим вводят некоторое количество метанола. Охлажденный газ из теплообменника поступает в дроссель (4), после которого направляется в низкотемпературный сепаратор (5). В нем происходит отделение газа от сконденсированных

углеводородов и водно-метанольного раствора. В трехфазном сепараторе (6) происходит разделение ВМР от газа и конденсата, который отправляют на установку стабилизации (7).

1.3.3.1. Стадия ректификации

Установка для регенерации водных растворов метанола на Мессояхском месторождении работает по следующей схеме: насос забирает насыщенный водой метанол из резервуара и подает его через теплообменник в ректификационную колонну. Метанол подогревается отходящей горячей водой из нижней части колонны. Жидкая фаза нагревается паром в трубчатом подогревателе, а горячая вода уходит в канализацию. Температура на верху колонны поддерживается орошением метанолом. Пары метанола с верха колонны охлаждаются в конденсаторе до температуры ниже 30°C и поступают в промежуточную ёмкость для откачки в резервуар. Колонна диаметром 1,2 м с 26 тарелками работает при давлении 0,112–0,127 МПа, а температура на верху и низу колонны составляет соответственно 65°C и 95°C [56-59].

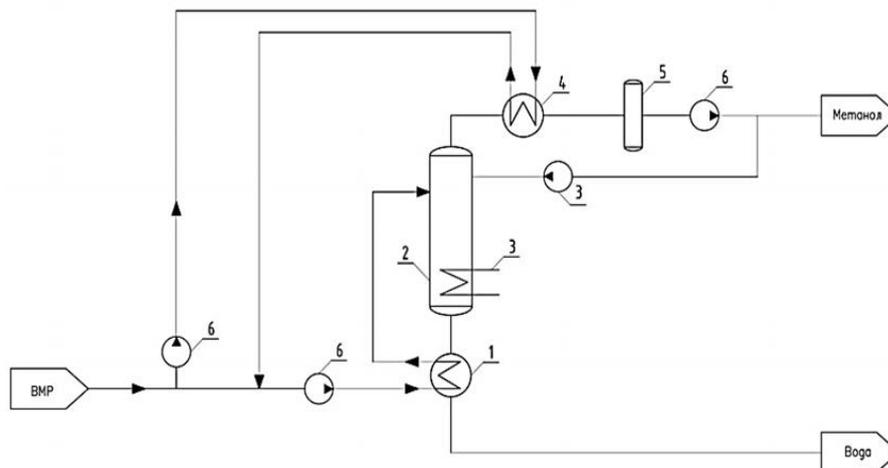


Рисунок 1.8 – Технологическая схема установки регенерации метанола Мессояхского месторождения: 1- теплообменник; 2- ректификационная колонна; 3- паровой подогреватель; 4- конденсатор холодильный; 5 – промежуточная емкость; 6 – насосы.

1.3.3.2. Газогидратные комплексы

Ранее в работе упоминались такие термины, как «гидратообразование», «газовые гидраты», но не раскрывалась их суть. Газогидратные комплексы представляют собой льдоподобные образования, которые называются клатраты (в переводе с лат. «закрытый решеткой, посаженный в клетку»). Описать модель газового гидрата можно, если представить кристаллическую решетку воды, характерную для льда, но она расширена так, что образует полости, в которых накапливается газ. Наглядно газогидратный комплекс представлен на рисунке 1.9 [60].

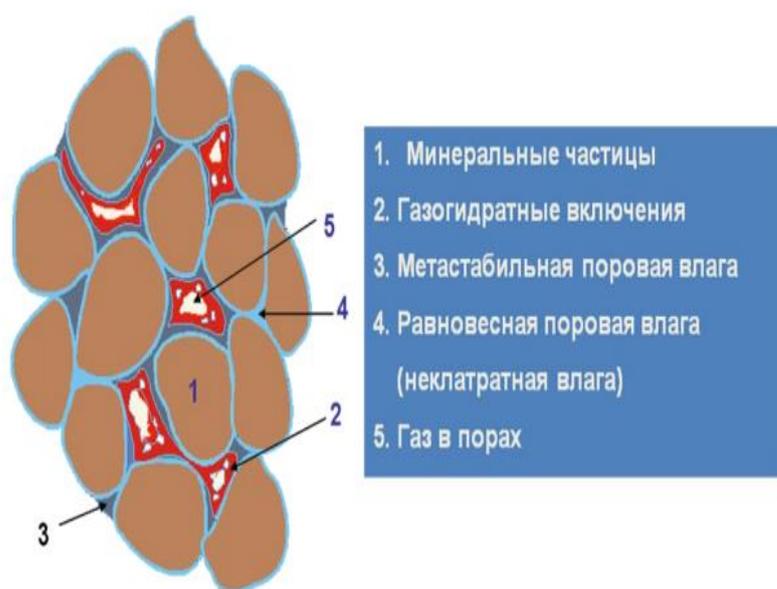


Рисунок 1.9 – Фазовый состав газогидратосодержащих пород

Многие природные газы (метан CH_4 , этан C_2H_6 , пропан C_3H_8 , диоксид углерода CO_2 , азот N_2 , сероводород H_2S и изобутан C_4H_{10}) способны образовывать гидраты. Эти гидраты сосредоточены на морских донных отложениях или регионах вечной мерзлоты (расположение многолетнемерзлых пород). Углекислый газ и метан являются наиболее распространенными газовыми гидратами в мире.

Для газодобывающей отрасли газогидратные комплексы вызывают негативные последствия. Например, при добыче газа газовые гидраты образуются в стволах скважин, в технике для осуществления самой добычи, а также в

трубопроводах. Данные комплексы затрудняют газовый путь, уменьшая пропускную способность. Устранить гидратообразование возможно, для этого требуется вводить в скважины и трубопроводы различного рода ингибиторы. Самым популярным способом, который используют в виду простоты и дешевизны, является введение метанола [61].

1.4 Мембраны и мембранные аппараты для разделения микросуспензий

Мембранные методы основаны на баромембранных процессах, которые в свою очередь, характеризуются, как процессы разделения жидких сред, на полупроницаемых мембранах благодаря приложению на них действий движущей силы. К баромембранным процессам относятся:

- 1) Обратный осмос
- 2) Нанофильтрация
- 3) Ультрафильтрация
- 4) Микрофильтрация [62-64].

1.4.1 Обратный осмос

Осмос обратный – это баромембранный процесс, при котором под действием приложенного к раствору давления осуществляется селективный перенос через мембрану молекул воды. Для высоконапорного обратного осмоса максимальная селективность может достигать 98–99,9% [65-67].

Обратный осмос используется для очистки стоков и обессоливания воды, с концентрацией солей жесткости до 10 мг-экв/л. Для предотвращения отложений солей жесткости на мембранах перед очисткой вводят ингибиторы-антискаланты. Температура исходной воды также ограничена. Умягчение возможно до 0,3 мг-экв/л. Мембраны имеют поры диаметром 1–3 нм, работают при давлениях до 100 бар и обеспечивают деминерализацию. Процесс используется для получения сверхчистой воды и опреснения морской и солоноватой воды, обеспечивая степень обессоливания 92–97% [68,69].

С помощью обратноосмотических мембран можно удалить ионы жесткости, однако при этом задерживаются и ионы одновалентных металлов. Это приводит к тому, что удельная производительность обратноосмотических мембран будет ниже, чем в нанофильтрации при том же рабочем давлении. Таким образом, метод требует более высокого перепада давления и дорогого аппаратного оформления. Потери целевого продукта будут еще более высокими, чем в предыдущем способе. Применение обратного осмоса ограничено по концентрации солей жесткости в исходном растворе, так как существует вероятность образования трудноудаляемых отложений на мембране [70].

В качестве плюсов можно отметить компактность оборудования. Необходимо решать вопрос по утилизации концентрата.

1.4.2 Нанофильтрация

Нанофильтрация – это баромембранный процесс разделения растворов с размером частиц 1–10 нм. При этом на процесс разделения помимо размера пор влияет заряд мембраны. Нанофильтрация – мембранный метод умягчения воды, который часто используют, когда нет необходимости значительно корректировать общее солесодержание исходного раствора [71].

Для проведения процесса используют мембраны, которые с высокой селективностью задерживают двух- и трехзарядные ионы при 40-60 % селективности по однозарядным ионам. Эффективность процесса определяется как размерами пор, так и электроповерхностными свойствами мембраны .

Нанофильтрация применяется для умягчения воды, удаления ионов тяжелых металлов и хлорорганических соединений. Этот метод используется при подготовке или очистке воды в химической, текстильной, пищевой промышленности, а также в производстве молочной продукции и других областях.

Перед обратным осмосом у нанофильтрационного процесса есть преимущество: за счет большего размера пор требуется более низкое рабочее

давление (5–7 бар). При этом есть возможность удалять одни ионы и сохранять другие. Применение нанофильтрации для умягчения подтоварной воды сопряжено с потерями целевого продукта производства – метилового спирта.

Недостатком метода нанофильтрации применительно к использованию в нефтепромышленности также считается то, что на мембранном рынке практически отсутствуют керамические мембраны такого типа. Потребность в них обусловлена тем, что полимерные мембраны обладают низкой химической и термической стойкостью.

Кроме того, появление нефтепродуктов в разделяемом растворе может вывести оборудование из строя за несколько часов работы [72-76].

1.4.3 Микрофильтрация

Микрофильтрация – это баромембранный процесс разделения, при котором очищаемая жидкость проходит через пористую мембрану, которая способна задерживать частицы от 0,1 до 10 мкм. Микрофильтрацией очищают воду от микроорганизмов и взвешенных частиц. Ее применяют в производстве молочных продуктов (сыров, творога), для концентрирования вирусов и бактерий при очистке воды и других жидкостей от взвесей и микроорганизмов [77-79].

Мембраны для процесса микрофильтрации изготавливают как из органических, так и неорганических материалов. Последние более устойчивы к термическому и химическому воздействию, а также механически более прочны. К таким материалам относятся стекло, металл, керамика [80-82].

1.4.4 Ультрафильтрация

Ультрафильтрация — это метод мембранного разделения, предназначенный для фракционирования и концентрирования веществ путем фильтрации жидкости под воздействием разности давления на мембрану. Размер пор ультрафильтрационных мембран составляет от 0,01 до 0,1 мкм [83-85].

Основная область применения ультрафильтрации — это разделение макромолекул в растворах, при этом минимальная молекулярная масса отделяемых компонентов составляет несколько тысяч дальтон.

Ультрафильтрационные мембраны относятся к категории пористых, и задержка частиц в них определяется их размерами и формой относительно размеров пор мембраны. Перенос растворителя через мембрану прямо пропорционален приложенному давлению. Механизм разделения в ультрафильтрации основан на принципе ситового эффекта [86-88].

Ультрафильтрация и микрофильтрация не могут быть использованы самостоятельно для очистки ВМР от солей жесткости, для их применения необходима предварительная обработка ВМР, т.е. перевод солей жесткости в иное, нерастворимое состояние.

В настоящее время известен и применяется метод так называемой реагентно усиленной ультрафильтрации. В качестве реагентов, необходимых для перевода ионов металлов в новое состояние, используют комплексообразователи, растворы ПАВ, органические вещества. Требуемого результата можно также добиться введением центров кристаллообразования в исходный раствор или осуществлением реакции осаждения, что актуально для решения задачи умягчения ВМР.

Несмотря на обилие вариантов использования различных реагентов, принципиальная схема процесса будет выглядеть практически идентично (см. рисунок 1.10) [89]. Рассмотрим процесс на примере классической реагентно усиленной ультрафильтрации для очистки стока от ионов тяжелых металлов с применением ПАВ. В случае использования поверхностно-активного вещества оно вводится в поток сточных вод промышленного процесса, вследствие этого в растворе образуются мицеллы, обращенные гидрофильной стороной к исходному раствору. Так как мицелла имеет заряд, электростатически взаимодействуя, катионы многовалентных металлов адсорбируются на ее поверхности. Затем поток

насосом подаётся в мембранный модуль, где мицеллы с катионами практически полностью задерживаются мембраной, уносятся потоком концентрата, в котором будет высокая концентрация задерживаемых веществ.

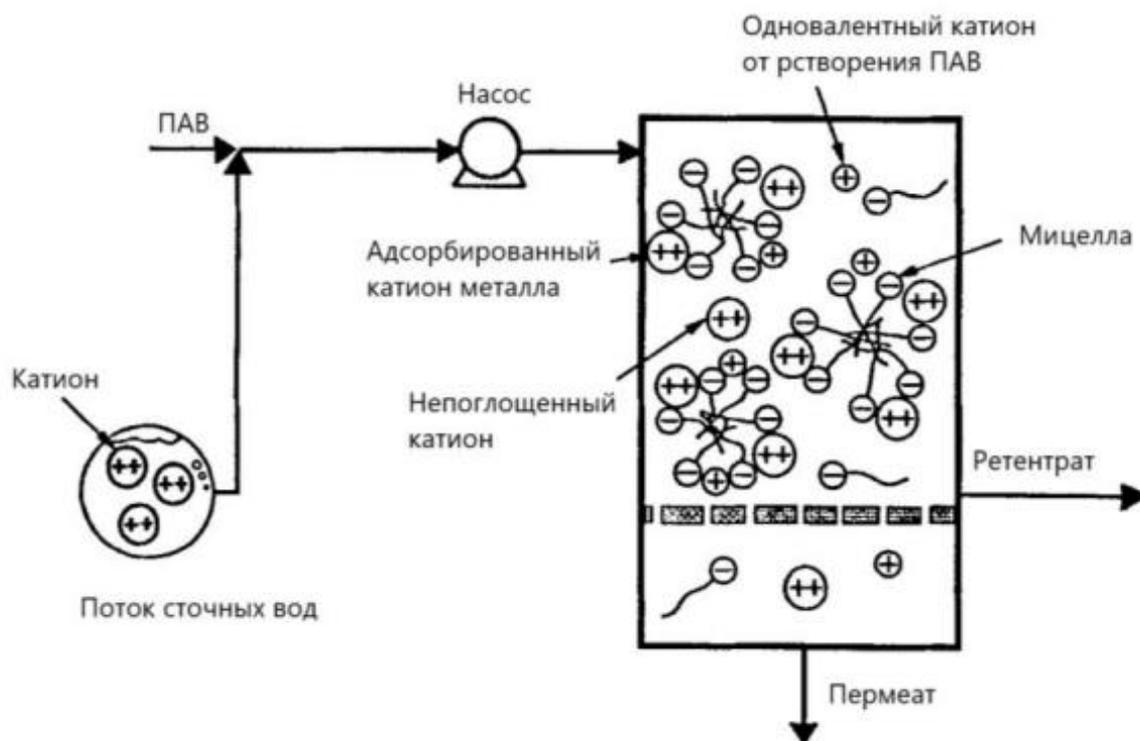


Рисунок 1.10 – Схема реagentной ультрафильтрации с использованием ПАВ

На селективность процесса реagentной ультрафильтрации с использованием ПАВ влияет множество различных факторов. Например, с ростом концентрации поверхностноактивных веществ, особенно если эти значения равны или больше критической концентрации мицеллообразования, увеличивается площадь для адсорбции катионов, что приводит к их эффективному выделению. Глубина очистки зависит от вида металла и ПАВ, известны случаи, когда удавалось добиваться стопроцентного извлечения вещества из его раствора. pH является очень важным фактором, влияющим на эффективность процесса. В сильно кислых средах ионы металлов заменяются ионами H^+ на поверхности мицелл, что снижает результативность разделения. Использование мицеллярно-усиленной

ультрафильтрации ниже рН 3 нецелесообразно, оптимальным значением можно считать рН 7 [90] (см. рисунок 1.11).

Повышение температуры оказывает негативное влияние на процесс, так как уменьшается число агрегации мицелл, и им легче проходить через поры мембраны и загрязнять пермеат.

Главной проблемой такого метода является проблема извлечения поверхностно-активных веществ из ретентата. Возможность повторного использования ПАВ имеет большое значение для экономической эффективности процесса.

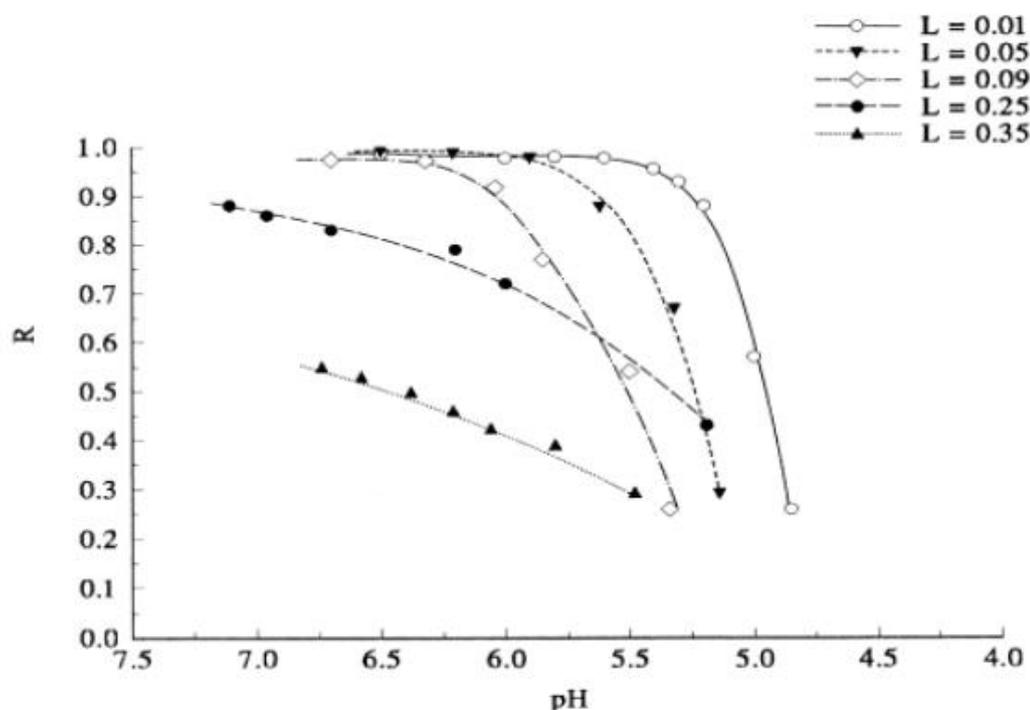


Рисунок 1.11 – Зависимость селективности от рН.

Для увеличения потока через мембрану и уменьшения рабочего давления целесообразно использовать процесс микрофильтрации, если диаметр частиц позволяет использовать селективные перегородки с диаметром пор более 0,01 мкм [91-95].

1.4.5 Проблемы флуинга мембраны, их традиционное решение

Загрязнение мембраны — это осаждение или адсорбция частиц, коллоидов или макромолекул на её поверхности, что приводит к уменьшению или закупорке пор. Это может вызвать снижение потока и ухудшение качества воды. Сильное загрязнение требует интенсивной очистки или замены мембраны, что увеличивает эксплуатационные расходы. Загрязнение может происходить через блокирование пор, сужение пор или образование корки, а загрязнителями могут быть биологические, коллоидные, отложения и органические вещества. Факторы, влияющие на загрязнение, включают размер частиц, микроструктуру мембраны, взаимодействия с растворителем и физические свойства мембраны[96-102]. Следовательно, нам необходимо предотвратить загрязнение мембраны и продлить время использования за счет:

- 1) выбора подходящих мембранных материалов;
- 2) выбора конфигурации;
- 3) предварительной обработки сырья;
- 4) оптимизации условий эксплуатации;
- 5) контроля растворимости неорганических солей;
- 6) промывки мембраны;
- 7) использования дезинфицирующих средств;
- 8) повышения температуры питательной воды;
- 9) надлежащего технического обслуживания и ухода.

1.5 Керамические мембраны

Керамические мембраны находят широкое применение в областях с производительностью, сопоставимой с полимерными мембранами, а также в специфических случаях, требующих их уникальных свойств. Они привлекают всё больше внимания благодаря возможности многократного использования, высокой устойчивости к загрязнению и наличию дополнительных функциональных характеристик, таких как фотокаталитические свойства.

Керамические мембраны, как правило, представляют собой многослойную структуру, состоящую из керамического материала, нанесённого на базовую матрицу (рисунок 1.12). Такая структура включает три основных слоя: опорный, промежуточный и активный (или селективный).

- Опорный слой обеспечивает механическую стабильность мембраны. Он обладает крупными порами, что снижает сопротивление потоку жидкости и поддерживает заданную скорость потока через мембрану.
- Промежуточный слой выполняет функцию регулирования потока и служит структурным переходом от опорного слоя с большими порами к активному слою.
- Активный слой отвечает за процесс разделения компонентов. Этот слой, состоящий из керамического материала, определяет функциональные свойства мембраны, такие как селективность и степень разделения. Активный слой имеет минимальный размер пор и является ключевым элементом всей конструкции, его толщина варьируется от десятков до сотен нанометров [103].

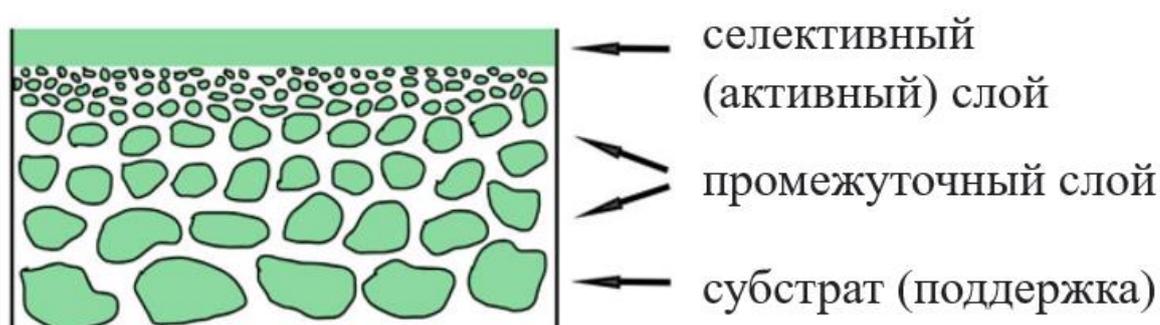


Рисунок 1.12 – Структура керамической мембраны

Морфология, пористость и диаметр пор активного слоя керамических мембран зависят от свойств исходных материалов и технологий их изготовления. В зависимости от размера пор мембраны для очистки воды делятся на:

- Микрофльтрационные — поры более 50 нм.
- Ультрафльтрационные — поры от 2 до 50 нм.
- Нанофльтрационные — поры менее 2 нм [104].

Создание мембран с нужной пористостью и размером пор достигается через выбор керамических материалов и оптимизацию температурных режимов обработки. Процессы сушки и прокаливания влияют на структуру мембраны, позволяя контролировать её характеристики. Например, повышение температуры прокаливания увеличивает размер пор, позволяя создавать микро-, ультра- или наномембраны. Также пористость регулируется введением порообразователей, таких как крахмал, предотвращающих агломерацию частиц. Метод синтеза имеет ключевое значение для мембран, используемых в баромембранных процессах. Важными параметрами мембран являются также их поверхностный заряд, гидрофильность и гидрофобность [105-107].

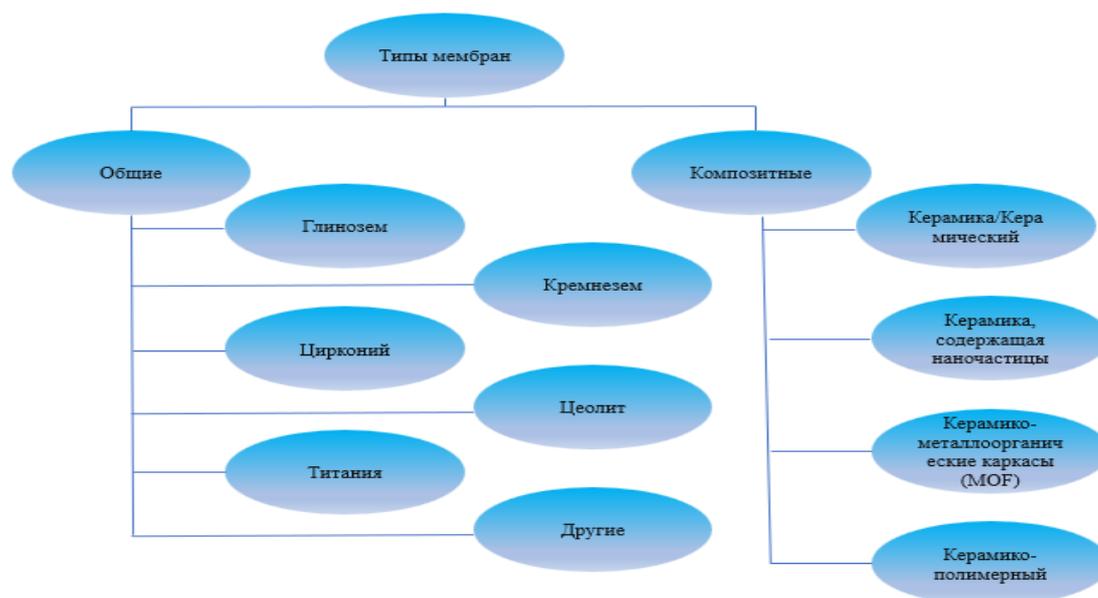


Рисунок 1.13 – Типы керамических мембран.

Керамические мембраны делятся на обычные и композитные (рисунок 1.13). Мембраны общего типа изготавливаются из материалов, таких как Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , SiO_2 , цеолиты и их комбинации. Мембраны на основе оксидов алюминия, циркония, титана и кремния обладают способностью формировать контролируемую пористую структуру, что обеспечивает высокую селективность и эффективность разделения [108].

Керамические мембраны широко используются в суровых условиях, таких как очистка/сепарация водоемов, при высоких температурах и в агрессивных химических средах (различные растворители, сильноокислые или щелочные растворы), а также при очистке маслянистых сточных вод [109]. Но в последнее время все чаще керамические мембраны стали использоваться при производстве питьевой воды. В этом случае керамические мембраны могут быть использованы для обеспечения высокой производительности и создания мобильных мембранных систем для местного использования [110], среди которых популярны автономные и гибридные системы в процессе очистки воды. Такие системы способны полностью удалять взвешенные твердые частицы, микроорганизмы и вредные химические вещества.

Наиболее широкое применение керамических мембран наблюдается в области микро- и ультрафильтрации, но в последнее время появляется все больше исследований, которые указывают на высокие перспективы использования керамических нанокompозитных мембран для нанофильтрации [111-113].

Были рассмотрены мембранные процессы и особенности применения керамических мембран, на основании которых можно утверждать, что материал, геометрическая конфигурация, структура и матрица существенно влияют на свойства мембран, а следовательно, и на их фильтрующую способность. Были обозначены основные преимущества керамических мембран, которые определяют перспективные пути их применения. Рассмотрены методы синтеза активного слоя, модификации, изготовления керамических мембран. Было показано, что прогресс в

изготовлении керамических мембран лежит в области создания нанокомпозитных и гибридных мембран на основе керамических материалов. Было отмечено, что модификация керамических мембран наночастицами позволит манипулировать их структурой и свойствами. Использование модификаторов TiO_2 , ZnO , Ag и др. придаст керамическим мембранам многофункциональные свойства. Кроме того, было указано перспективное направление создания керамических мембран на основе недорогого природного сырья и техногенных отходов. На основе современных литературных источников были обобщены основные направления будущего развития керамических мембран, среди которых наиболее перспективными являются создание новых композитных гибридных мембран и разработка дешевых анизотропных неорганических мембран. В целом, можно утверждать, что мембранные технологии — это технологии будущего, которые способны создавать устойчивые и "зеленые" технологии очистки воды.

1.6 Выводы из литературного обзора

1. Водно-метанольный раствор газодобычи не может быть сброшен в окружающую среду по экологическим и экономическим причинам. В то же время выделить спирт из ВМР для его повторного использования можно только ректификацией что чревато быстрым обрастанием поверхностей оборудования солями жесткости. Не обнаружено сведений о работах по умягчению водно-спиртовых растворов. В силу специфики задачи оптимальным представляется реагентно-мембранный метод выведения ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} из ВМР.
2. Анализ научно-технической литературы показал, что инверсия агрегатного состояния солей жесткости - процесс многостадийный. Необходимо разработать способ ввода выбранного осадителя в ВМР при обеспечении его минимально возможной дозы, стабильности получаемой коллоидной системы и оптимального размера частиц.
3. Мембранное концентрирование солей сопровождается поляризационными явлениями в виде образования поверхностных слоев задерживаемых частиц,

что приводит к снижению проницаемости мембран. Минимизация и даже предотвращение этих явлений возможно при оптимизации гидродинамического режима на коллоидную систему.

4. Получаемый концентрат солей жесткости необходимо утилизировать с наименьшими затратами и без ущерба для окружающей среды.

ГЛАВА 2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1 Аналитические методы

2.1.1 Титриметрический метод

Для данного метода в качестве реагентов применяется Трилон Б ($C_{\text{ТР}}=3,72\text{г/л}$), индикатор эриохром черный Т, дистиллированная вода, аммиачный буфер. В предоставленный водно–метанольный раствор добавляют титрант (Трилон Б) в присутствии индикатора. Когда смесь достигнет рН среды 10, трилон Б начинает образовывать комплексы с ионами Ca^{2+} и Mg^{2+} . Причем с ионами кальция Трилон Б будет взаимодействовать быстрее. Это связано с тем, что их комплекс прочнее, чем с ионами магния. В ходе реакции происходит вытеснение индикатора. Индикатор в комплексе с магнием имеет малиновый цвет и в свободной форме обладает голубой окраской.

Жесткость определялась в лабораторных условиях: 5 мл ВМР добавляли в коническую колбу объемом 100 мл, после чего раствор доводили до 100 мл дистиллированной воды. Следующий этап, это добавление 5 мл аммиачного буфера и эриохрома Т. Полученная смесь приобретает малиновый окрас. Цвет в титровании имеет важное значение, так как изменение окраски раствора говорит о достижении конечной точки титрования (проявление сиреневой окраски раствора), которая соответствует точке эквивалентности. Таким образом, когда раствор становится сиреневый, титрование завершается, фиксируется расход Трилона Б и производится расчет жёсткости, согласно уравнению 25.

$$Ж = \frac{2C_{\text{ТР}} \cdot F \cdot K \cdot V_{\text{ТР}}}{V_{\text{ПР}}} \quad (20)$$

где $C_{\text{ТР}}$ – концентрация раствора трилона Б, моль/м³;
 F – множитель разбавления исходной пробы воды при консервировании;
 K – коэффициент поправки к концентрации раствора трилона Б;
 $V_{\text{ТР}}$ – объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование, мл;
 $V_{\text{ПР}}$ – объем пробы воды, взятой для анализа, мл.

2.1.2 Атомно-абсорбционный метод

Также жесткость измерялась в Центре коллективного пользования имени Д. И. Менделеева при помощи атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС).

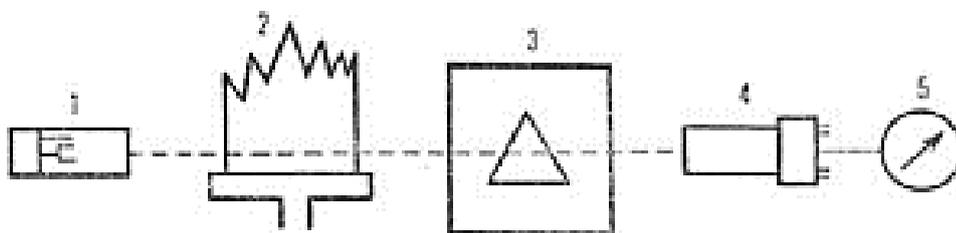


Рисунок 2.1 – Принципиальная схема пламенного атомно-абсорбционного спектрометра: 1-источник излучения; 2-пламя; 3-монохроматор; 4-фотоумножитель; 5-регистрирующий или показывающий прибор

На рисунке 2.1 представлена схема пламенного ААС. С помощью данного способа количественный элементный анализ происходит за счет атомных спектров абсорбции. Исследуемую пробу размещают в автомате, благодаря атомизатору через образец проводится излучение с длиной волн в промежутке 190–850 нм.



Рисунок 2.2 – Атомно-абсорбционный спектрометр с пламенной атомизацией «Квант-2А»

После облучения слоя атомных паров ВМР атомы переходят в возбужденное энергетическое состояние. Это происходит в результате поглощения квантов света. Такая трансформация в атомных спектрах соответствует резонансным линиям, которые уникальны для любого элемента. В ходе проведения метода использовался прибор ААС с пламенной атомизацией «Квант-2А» компании «Кортик», изображенный на рисунке 2.2.

Таблица 2.1 – Характеристика прибора «Квант-2А»

Характеристика прибора «Квант-2А»	
Спектральный диапазон	90–800 нм
Класс точности	1%
Пределы обнаружения в абсорбционном режиме:	
По кальцию	0,4 мкг/л
По магнию	0,05 мкг/л
Атомизатор	Пламенная горелка

2.1.2.1 Определение содержания магния

При помощи устройства ААС «Квант-2А» определялась абсорбция как самого исследуемого образца, так и стандартных растворов для объективности проводимого анализа. Длина волны составляла 285,2 нм. Использовалась магниевая лампа с полым катодом. Дистиллированная вода использовалась в качестве фонового раствора.

Для определения концентрации магния в исследуемых образцах был построен градуировочный график. Для приготовления стандартных растворов использовали стандартный образец состава водного раствора ионов магния ГСО 7767–2000. Для построения градуировочного графика были приготовлены стандартные растворы с концентрациями в диапазоне, представленном в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Данные для построения градуировочного графика

Стандарт	Поглощение	Относительное среднеквадрати- ческое отклонение	Среднеквадрати- ческое отклонение	Отклонение
C_{Mg} , мг/л	$A_{ат.}$	%	ед	ед
0,005	0,0174	0,79	0,0001	0,0309
0,010	0,0341	0,44	0,0001	0,0131
0,050	0,1620	0,19	0,0003	0,0013
0,200	0,5736	0,21	0,0012	0,0000
0,500	1,1823	0,21	0,0025	0,0000

На основе данных о поглощении стандартных растворов был построен градуировочный график (рисунок 2.3).

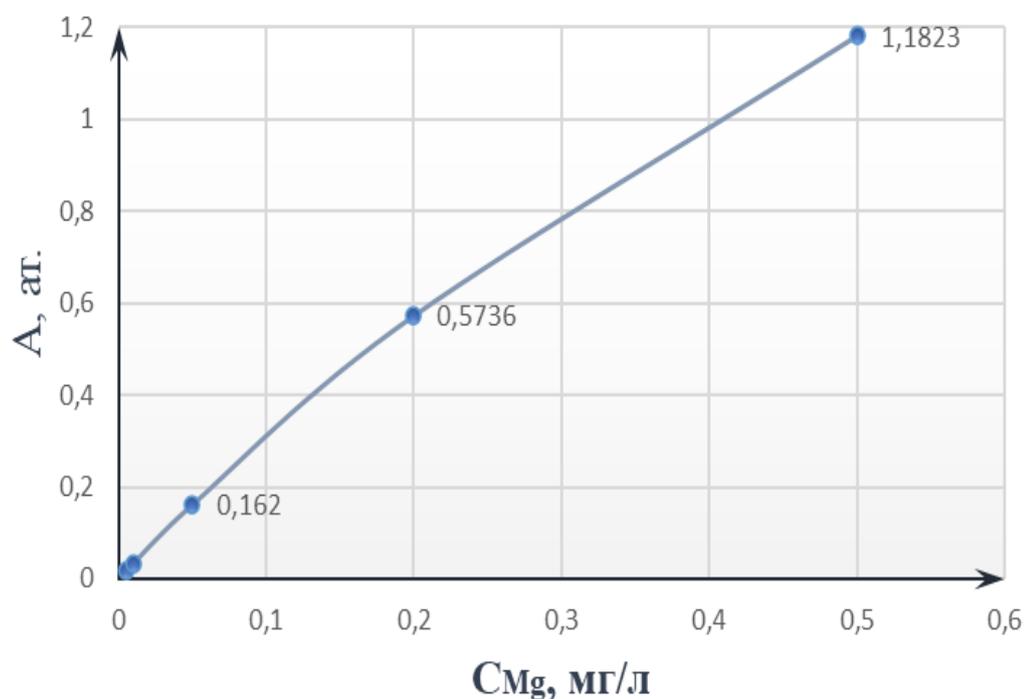


Рисунок 2.3 – Калибровочный график для определения магния

2.1.2.2 Определение содержания кальция

Определение содержания кальция проводили на том же приборе в воздушно-пропановом пламени. Поглощение исследуемых и стандартных растворов определялось при длине волны 622,0 нм. В качестве фонового раствора использовалась дистиллированная вода. Для определения концентрации кальция в исследуемых образцах был построен градуировочный график. Растворы для построения графика готовили из стандартного образца водного раствора ионов кальция ГСО 7772–2000 с концентрациями, в диапазоне от 2,0 до 10,0 мг/л (таблица 2.3).

Таблица 2.3 – Данные для построения калибровочного графика

Стандарт	Интенсивность	Среднеквадрати-ческое отклонение
C_{Ca} , мг/л		%
2,0	2538,828	2,07
5,0	6132,415	0,75
10,0	11549,31	1,19

На основе данных о поглощении стандартных растворов был построен градуировочный график (рисунок 2.4).

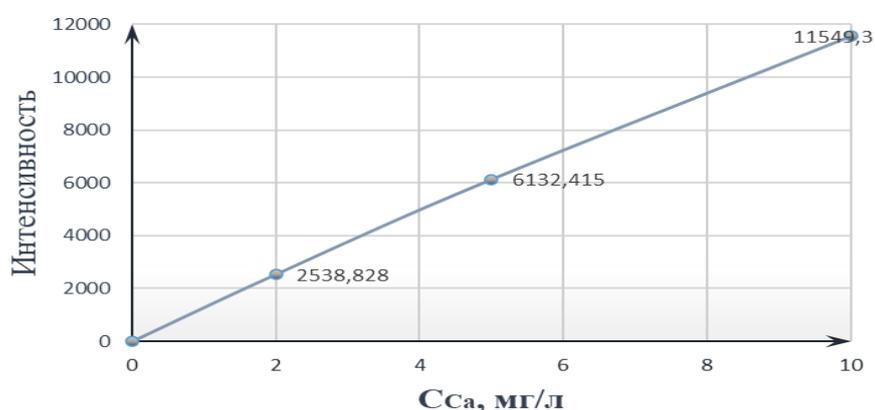


Рисунок 2.4 – Калибровочный график для определения содержания кальция

2.1.3 Определение оптической плотности

Для определения оптической плотности растворов использовался колориметр КФК-3МП (рисунок 2.5).

Принцип действия прост, измеряется поочередно поток света, который проходит через растворитель или контрольный раствор, а потом поток света, который проходит через исследуемый раствор. Фотоприемник фиксирует световые потоки и преобразует их в сигналы. Такие сигналы, носят электрический характер и обрабатываются в внутреннем процессором, выдавая результаты измерения.



Рисунок 2.5 – Общий вид колориметра модели КФК-3МП

1 – выключатель прибора; 2 – вычислительный блок; 3 – крышка кюветного отделения; 4 – ручка для поочередного ввода кювет в световой поток; 5 – ручка для настройки длины волны.

Таблица 2.4 – Технические характеристики колориметра

Технические характеристики	
Спектральный диапазон работы фотометра	315–990 нм
Коэффициент пропускания	5 нм
Оптическая плотность	0,1–100 нм
Погрешность по установке длины волны	0,5 нм
Параметры диспергирующего элемента:	
Радиус	250 мм
Число штрихов на 1 мм	1200 шт
Источник излучения	галогеновая лампа КГМ 12-10-2
Приёмник излучения	фотоид ФД 288Б
Рабочая длина кюветы	1–100 мм
Питание	220/50 В/Гц
Габаритные размеры	500x360x165 мм

2.1.3.1 Порядок проведения анализа

Кювету с растворителем (или контрольным раствором) устанавливаем в кюветный отсек колориметра, а также анализируемый раствор. В ближнем гнезде должна располагаться кювета с раствором ВМР (исследуемый раствором), а в дальнем, соответственно, кювета с растворителем. С помощью ручки, расположенной под номер 5 рисунка 2.5, регулируем длину волны и устанавливаем требуемый светофильтр. У ручки 4 имеется два положения «1» и «2». Первое положение означает, что световая волна проходит через кювету с растворителем или контрольным раствором. Второе положение означает, что исследуется кювета ВМР световым пучком. После того как отрегулировали значение длины волны, ручку 4 установить в положение «1», закрыть крышку с кюветами, нажать поочередно клавиши «Г» и «Е». На цифровом табло снизу появляются нулевые значения, после

ручку 4 устанавливают в положение «2» и на нижнем табло колориметра производится отсчет оптической плотности ВМР. Для точности анализа эксперимент проводят 3 раза и рассчитывают значение, определяя среднее значение полученных данных.

Для выбора необходимого светофильтра был построен график (рисунок 2.6) зависимости оптической плотности модифицированного ВМР с концентрацией фосфат-ионов по стехиометрии (1:1,1) для полного связывания ионов кальция и магния.

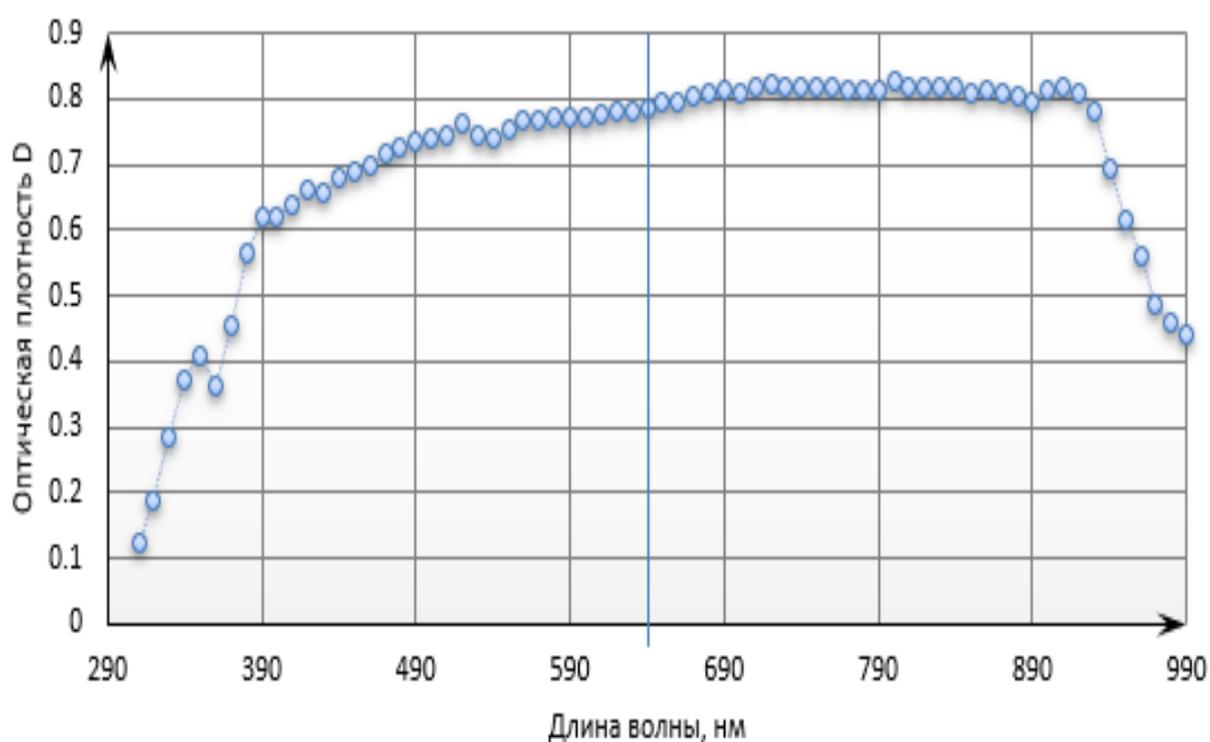


Рисунок 2.6 – Зависимость оптической плотности ВМР от длины волны

Длина волны определялась, исходя из следующих условий:

- 1) На графике находился участок с максимальным значением D
- 2) При этом участок должен находиться в плато (т. е. D слабо зависит от длины волны)

Результат исследования определил значение длины волны ($\lambda = 640$ нм) для определения оптической плотности для умягчения ВМР.

2.2 Определения размера и заряда частиц осадка

Серия приборов Zetasizer Nano предназначена для измерения трёх ключевых характеристик частиц или молекул в жидкой среде: размера частиц, дзета-потенциала и молекулярной массы. Уникальная технология, реализованная в системе Zetasizer, обеспечивает возможность точного измерения этих параметров в широком диапазоне концентраций.

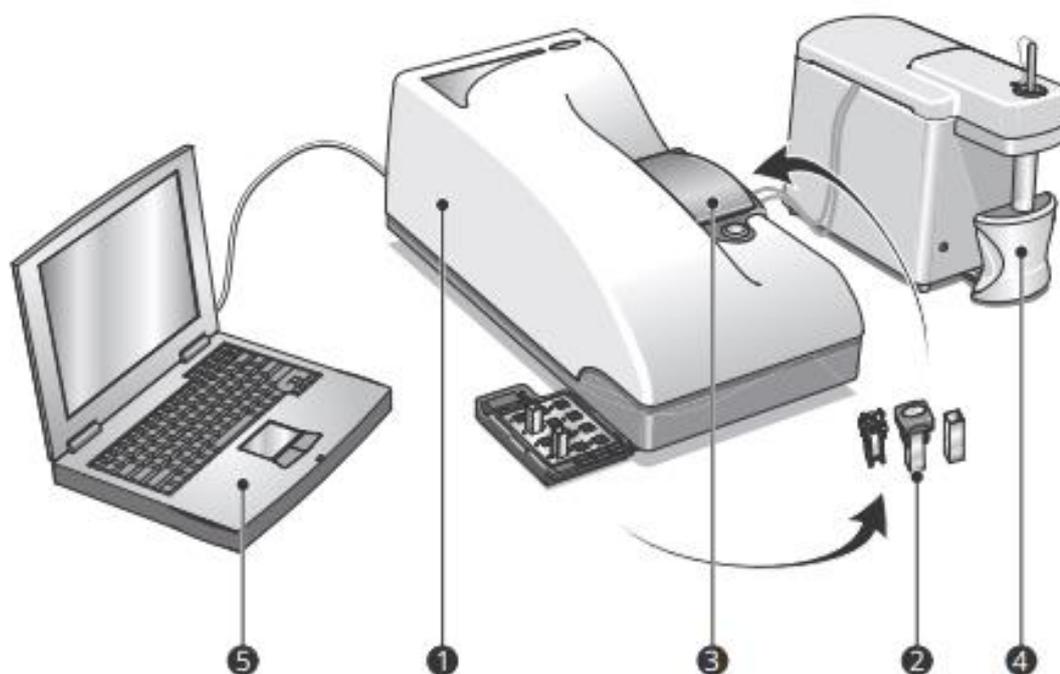


Рисунок 2.7 – Аппаратные компоненты Zetasizer Nano (1- Оптический блок Zetasizer Nano, 2- Клетки, 3- Площадь ячейки, 4- Титратор МРТ-2, 5- Компьютер с программным обеспечением Zetasizer)

Серия приборов Zetasizer оснащена предварительно выровненной оптикой и программируемой системой позиционирования измерения, что позволяет определять размер частиц и дзета-потенциал в широком диапазоне концентраций. Приборы обеспечивают точный контроль температуры, необходимый для воспроизводимых, повторяемых и высокоточных измерений. Дополнительно, с использованием титратора МРТ-2 можно измерять такие ключевые параметры, как электропроводность и рН, расширяя возможности анализа.

На рисунке 2.8 показан оптический блок, основной компонент системы Zetasizer Nano.

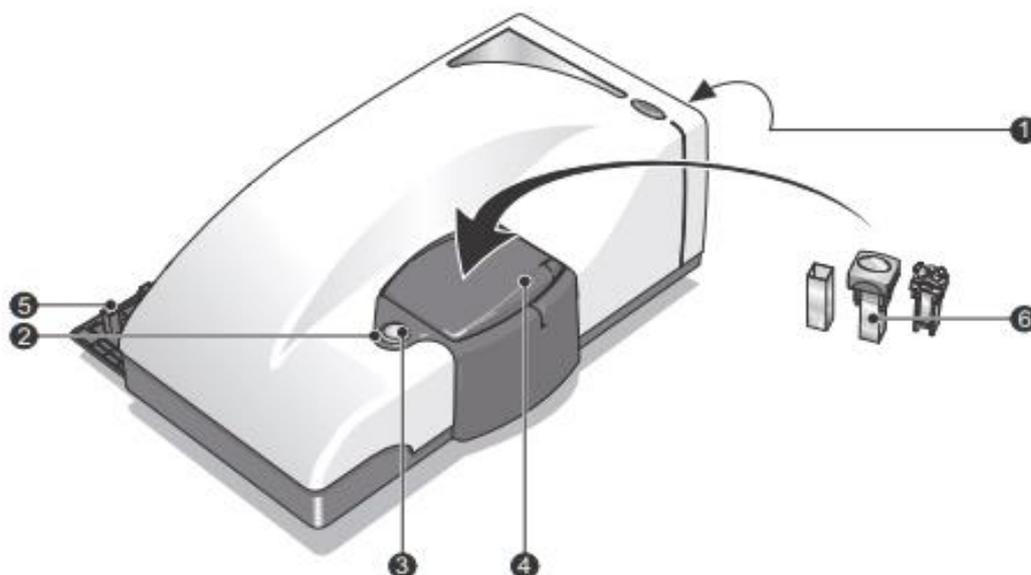


Рисунок 2.8 – Компоненты оптического блока

1- задняя панель, 2-индикатор состояния, 3- кнопка доступа к сотовой сети, 4-площадь ячейки, 5 -держатель кюветы, 6-клетки и кюветы.

2.2.1 Определения размера частиц

Размер частиц в микросуспензиях может быть определён с использованием метода динамического светорассеяния (Dynamic Light Scattering, DLS), который позволяет оценить гидродинамический диаметр дисперсных частиц. Измеряемый диаметр соответствует размеру идеализированной сферы, рассеивающей свет с такой же интенсивностью, как и реальная частица. Принцип метода основан на анализе броуновского движения частиц в жидкости: чем меньше частица, тем быстрее она перемещается. Прибор Zetasizer фиксирует флуктуации интенсивности рассеянного света, вызванные движением частиц, и рассчитывает коэффициент диффузии. На основе полученного значения, с применением уравнения Стокса–Эйнштейна, определяется размер частиц.

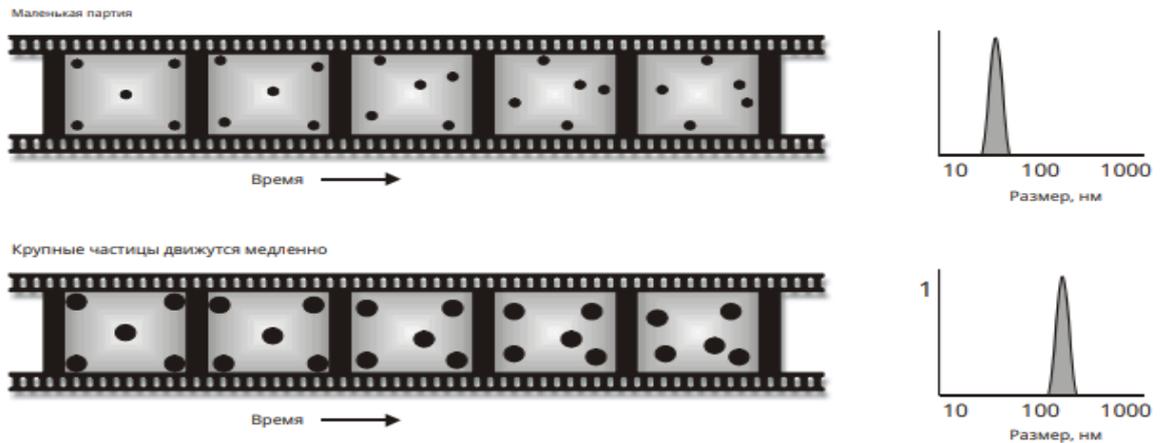


Рисунок 2.9 – Измерение размера частиц

Данный метод особенно полезен для анализа микросуспензий, содержащих частицы размером от 1 нм до 1 мкм. DLS позволяет получить информацию о средней величине частиц, а также о наличии агрегатов или неоднородных фракций в дисперсной системе. Для частиц крупнее 1 мкм традиционно применяются альтернативные методы, такие как лазерно-доплеровская анемометрия. Однако её применение эффективно преимущественно при наличии твердой фазы с размером частиц от 1 мкм и выше, что ограничивает её использование в задачах анализа субмикронных и нанодисперсных систем, характерных для мембранных процессов.

2.2.2 Определения заряда частиц

Жидкости содержат катионы и анионы, которые притягиваются к заряженным частицам во взвешенном состоянии. Отрицательно заряженные частицы притягивают положительные ионы, а положительные — отрицательные. Ионы, близкие к поверхности частицы, прочно связываются, образуя диффузный слой, в котором есть плоскость скольжения. Ионы внутри этой границы движутся вместе с частицей, в то время как ионы за её пределами остаются неподвижными. Потенциал между частицей и жидкостью изменяется с расстоянием от поверхности, а дзета-потенциал — это потенциал в плоскости скольжения. Он измеряется с помощью электрофореза или лазерной доплеровской вельосиметрии, что позволяет рассчитать его через скорость частицы, приложенное поле, вязкость и диэлектрическую проницаемость.

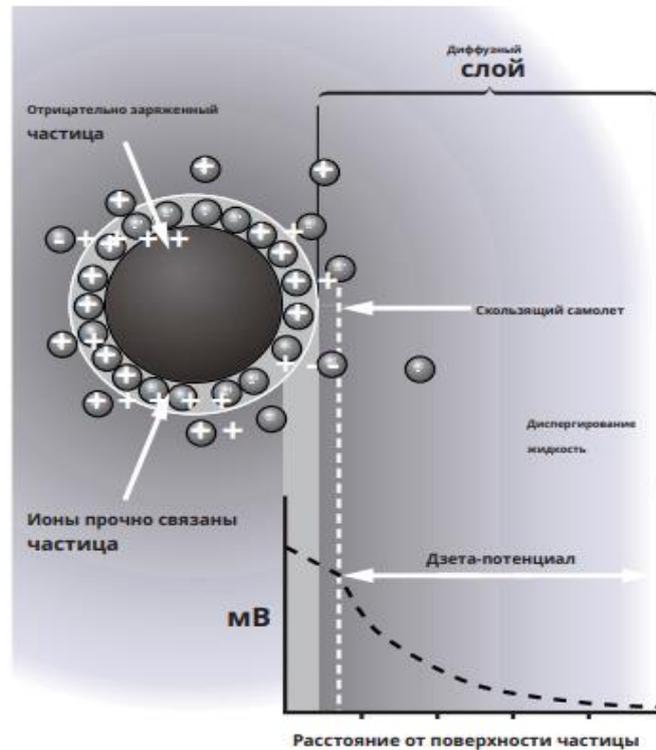


Рисунок 2.10 – Измерение заряда частиц

Дзета-потенциал образца будет определять, будут ли частицы в жидкости склонны к флокуляции (слипанию) или нет. Поэтому знание дзета-потенциала полезно во многих отраслях промышленности, таких как:

Очистка сточных вод – Состояние флокуляции сточных вод изменяется при изменении рН или добавлении химических флокулянтов, таких как заряженные полимеры, многовалентные ионы или другие высокозаряженные соли. Измерение дзета-потенциала в сочетании с этими параметрами имеет ключевое значение при разработке и оптимизации протоколов очистки воды, так как позволяет точно контролировать процесс коагуляции и флокуляции, что способствует эффективному удалению загрязняющих веществ.

Эмульсии – Дзета-потенциал используется для изучения химического состава, влияющего на стабильность эмульсии в целевой среде. Это измерение позволяет предсказать, будет ли эмульсия сохранять свою стабильность или разрушится, что важно для контроля качества продукции в различных областях, таких как пищевая промышленность, косметология и фармацевтика.

2.3 Описание экспериментальной установки

Для отделения суспензии образовавшихся фосфатов солей жесткости проводились эксперименты на специализированной опытной установке (стенде) реагентно-мембранной очистки (умягчения) ВМР. Установка включает реакторную и мембранную части, обеспечивающие процессы смешения при регулируемой температуре и процессы мембранного разделения на керамических эрозионностойких мембранах. Конструкция мембранного модуля обеспечивает возможность исследования процесса мембранного разделения (отделения частиц твёрдой фазы) на керамических мембранах трубчатой формы с различными порогами удержания, как в микрофильтрационном диапазоне (1–0,02 мкм), так и в ультрафильтрационном диапазоне (0,02–0,005 мкм). Стенд обеспечивает проведение исследований мембранного разделения в тангенциальном режиме в диапазоне трансмембранного давления 0,1–4,0 атм. и в диапазоне скоростей линейного потока над мембраной 0,5–5 м/с; площадь фильтрации каждого модуля ~ 0,015 м².



Рисунок 2.11 – Внешний вид фильтрационной мембранной установки.

Разделяемая суспензия, содержащая осаждённые соли жёсткости, поступает в ёмкость 1 объёмом 20 л. Для обеспечения циркуляции и создания необходимого напора используется шнековый насос Н1, последовательно прокачивающий суспензию через два мембранных аппарата (МА1 и МА2), оснащённых трубчатыми керамическими мембранами с внутренним селективным слоем.

Пермеат, выделяемый в мембранных аппаратах, может либо удаляться из системы, либо, при необходимости, рециркулировать в ёмкость 1. Концентрат возвращается в ёмкость, что способствует постепенному увеличению концентрации твёрдой фазы в установке[25,26].

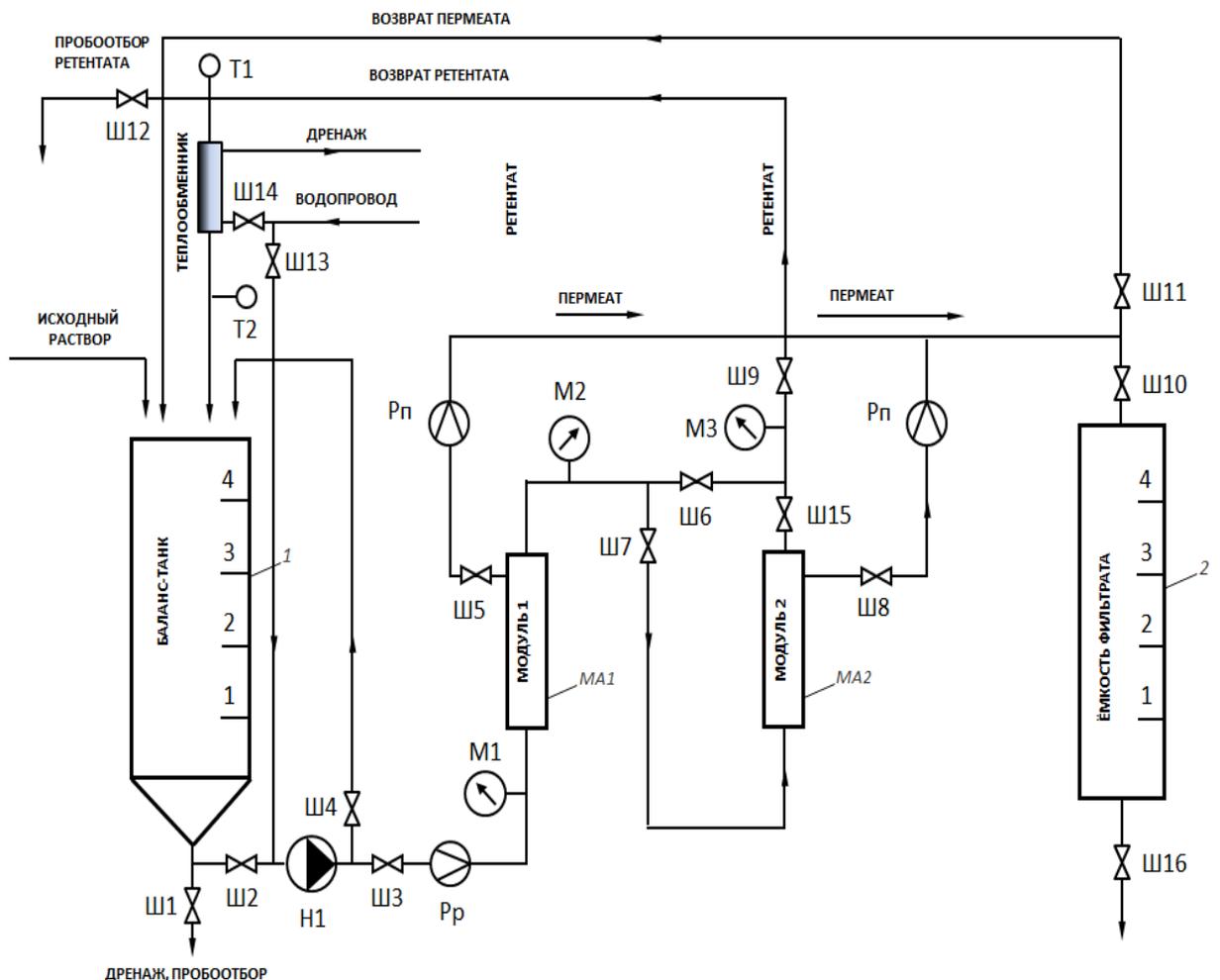


Рисунок 2.12 – Технологическая схема экспериментальной установки

Производительность насоса Н1 регулируется изменением частоты вращения электропривода с помощью частотного преобразователя. Контроль расхода

пермеата осуществляется ротаметром Рп. Для измерения давления в различных точках установки предусмотрены три манометра: М1 (на входе в МА1), М2 (между мембранными аппаратами) и М3 (на выходе из МА2), что позволяет оценивать гидравлическое сопротивление системы.

Регулирование давления осуществляется посредством дросселя Ш9. Температурный контроль обеспечивается термометром Т1, установленным на нагнетательном трубопроводе насоса, с выводом данных на монитор, а также теплообменником, размещённым на линии концентрата для поддержания оптимального температурного режима процесса.

Емкости 1 и 2 оснащены нижним сливом В4.

Такая технологичная схема установки обеспечивает следующие преимущества:

1. Интенсивную турбулизацию смеси, предотвращающую ассоциирование коллоидных частиц в крупные агрегаты, что способствует поддержанию стабильной суспензии и повышению эффективности процесса.
2. Моделирование работы промышленной установки многоступенчатого концентрирования суспензии, что позволяет более точно исследовать и оптимизировать процесс в условиях лаборатории, имитируя реальные производственные условия[94].
3. Проведение экспериментов при разных температурах, что важно для изучения влияния температуры на процессы осаждения, фильтрации и другие физико-химические реакции.
4. Возможность промывки осадка в режиме диафильтрации, что позволяет улучшить качество концентрата и очищаемых продуктов за счет удаления растворимых примесей и улучшения процесса разделения фаз.

В установке (стенде) использовались керамические трубчатые мембраны, серийно производимые ООО «КЕРАМИКФИЛЬТР»: рисунок 2.11.



Рисунок 2.13 – Трубчатые керамические мембраны ООО «КЕРАМИКФИЛЬТР»

Предварительными экспериментами было установлено, что для мембранного разделения исследуемой среды наиболее подходят микрофильтрационные мембраны композитной структуры и состава с порогами удержания 0,45 и 0,8 мкм.

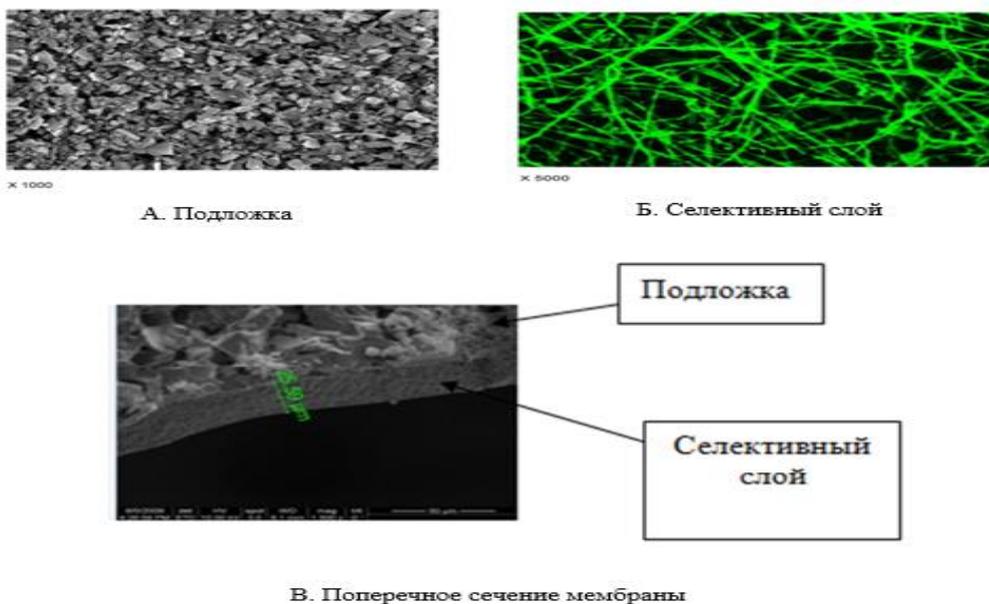


Рисунок 2.14 – Структура композитной мембраны

2.4 Сушка в виброкипящем слое водной смеси фосфата кальция и фосфата магния

Эксперименты по сушке водной смеси фосфата кальция и фосфата магния проводились в виброкипящем слое гранул инертного материала. Суть метода заключается в том, что жидкий продукт распыляется в виброкипящий слой гранул инертного материала, образующийся благодаря совместному воздействию потока горячего воздуха и вибрации газораспределительной решетки, на которой находится слой гранул. В качестве инертных гранул используются фторопластовые кубики (что гораздо проще при их изготовлении) размером 4 мм. Этот метод сушки был разработан в научно-исследовательском институте продовольственного машиностроения (ВНИЭКИПродмаш). На рисунке 2.13 представлена схема промышленной сушильной установки с виброкипящим слоем гранул инертного материала[114].

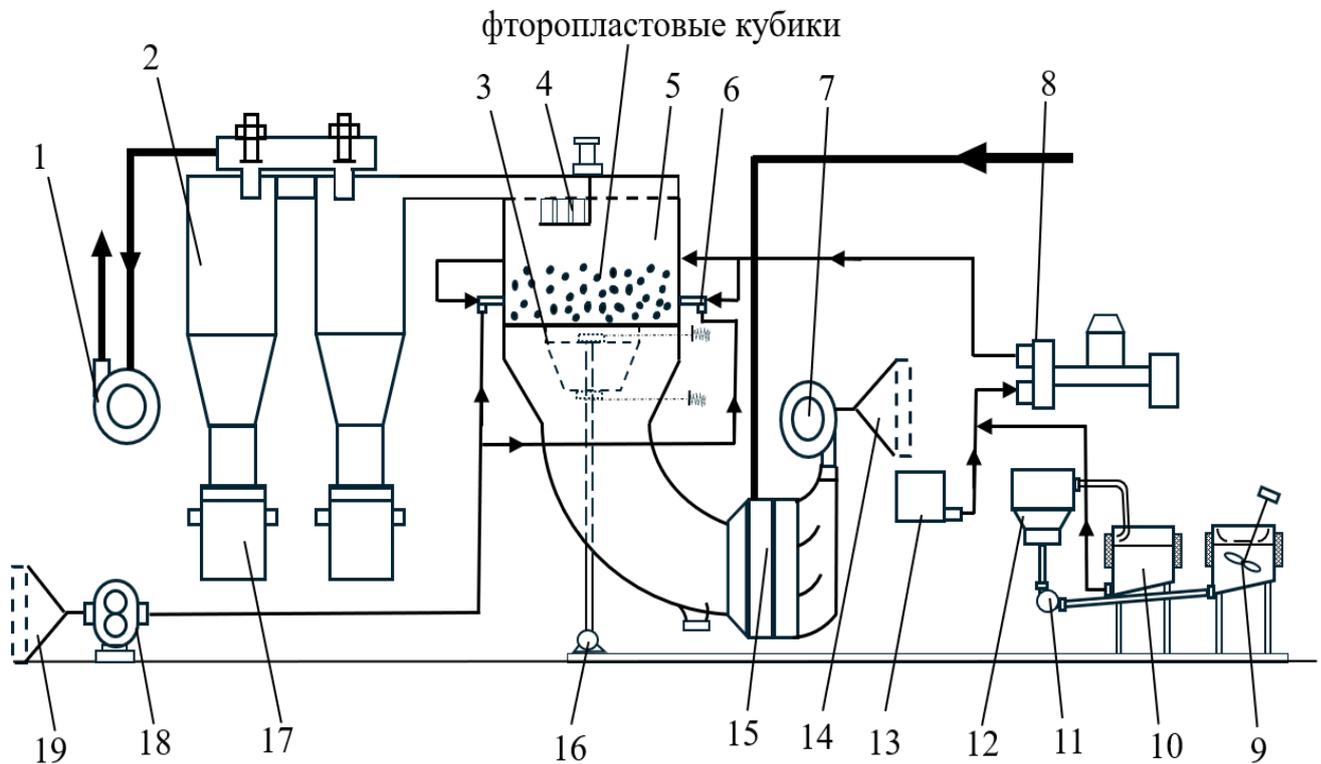


Рисунок 2.15 – Схема сушильной установки с виброкипящим слоем гранул инертного материала

1- отсасывающий вентилятор, 2- циклон, 3- газораспределительное решето, 4- щетка, предназначенная для очистки отбойной сетки, 5- сушильная камера, 6- пневматическая форсунка, 7- нагнетающий вентилятор, 8- насос-дозатор, 9- приемный бак для исходного жидкого продукта, 10-расходный бак для отфильтрованного жидкого продукта, 11- перекачивающий насос, 12- продуктовый фильтр, 13- бак для воды, 14- воздушный фильтр, 15- калорифер (паровой или электрический) или газовый воздухонагреватель, 16- вибропривод для создания вертикальных колебаний газораспределительного решета, 17- сборные бачки для сухого продукта, 18- компрессор для подачи сжатого воздуха в пневматические форсунки, 19- воздушный фильтр.

Важным достоинством метода сушки в виброкипящем слое гранул инертного материала является то, что этот метод сушки хорошо масштабируется, т. е. параметры процесса, полученные на лабораторной установке, переносятся на промышленный аппарат любого масштаба.



Рисунок 2.16 – Сушильная камера с гранулами инертного материала и циклоном

Исследования процесса сушки раствора смеси фосфата кальция и фосфата магния проводили на универсальном лабораторном стенде (рисунок 2.16). Конструкция стенда позволяет изучать как сушку гранулированных продуктов, так и жидких продуктов на гранулах инертного материала. В комплект стенда входят блок электрокалориферов, нагнетающий и отсасывающий вентиляторы, сушильная камера с гранулами инертного материала и циклон для улавливания сухого порошкообразного продукта (рисунок 2.16), насос-дозатор, подающий жидкий продукт из емкости, установленный на весах для контроля производительности по жидкому продукту (рисунок 2.17), пневматическая форсунка закреплена в стенке сушильной камеры (фото на рисунке 2.16).



Рисунок 2.17 – Насос-дозатор с весами, на которых емкость с исходным продуктом

В комплект стенда также входят воздуховоды для подачи сушильного агента от нагнетающего вентилятора к электрокалориферам, затем к сушильной камере и от циклона к отсасывающему вентилятору и от него выхлопной воздуховод. Сушильная камера представляет собой цилиндр диаметром 250 мм с перфорированным дном, продуваемый нагретым воздухом и совершающим

вертикальные колебания с заданной частотой и амплитудой[115]. В лабораторном стенде применяется эксцентриковый вибропривод, который позволяет в определенном диапазоне регулировать частоту и амплитуду колебаний сушильной камеры со слоем гранул инертного материала. Управление процессом сушки на лабораторном стенде осуществляется со шкафа контроля и управления (рисунок 2.18). На шкафу управления находятся приборы контроля температуры горячего воздуха, подаваемого в сушильную камеру с гранулами инертного материала, и температуры отработанного воздуха, выходящего из сушильной камеры. Кроме того с помощью микроманометра ММН, измеряющего перепад давления на диафрагме «четверть круга», установленной на воздуховоде перед сушильной камерой, определяется расход сушильного воздуха, подаваемого в сушильную камеру, а с помощью ротаметра РС-40 определяется расход сжатого воздуха, подаваемого в пневматическую форсунку на распыление жидкого продукта в виброкипящий слой гранул инертного материала. Давление сжатого воздуха контролируется с помощью манометра.



Рисунок 2.18 – Шкаф контроля и управления лабораторной установки

При исследованиях процесса сушки в виброкипящем слое гранул инертного материала гранулы (фторопластовые кубики с ребром 4 мм) загружаются в сушильную камеру. Нагретый до необходимой температуры воздух подается через газораспределительную решетку, расположенную в основании сушильной камеры. Электрокалорифер прогревает воздух, который при помощи отсасывающего и нагнетающего вентиляторов подается под решетку и приводит слой инертных гранул в псевдооживленное состояние.

Вибропривод обеспечивает колебания сушильной камеры, поддерживая псевдооживленный слой гранул. Жидкий продукт подаётся в пневматическую форсунку, где распыляется сжатым воздухом. При необходимости его температура регулируется в змеевике термостата. В виброоживленном слое гранулы покрываются плёнкой продукта, которая высыхает и удаляется потоком воздуха. Сухой продукт отделяется в циклоне и поступает в сборную ёмкость[114].

2.5 Измерение вязкости

Вязкость жидкости определяется с помощью вискозиметров — приборов, которые создают и контролируют простые поля потока. Наиболее часто измеряется вязкость при сдвиге (сдвиговая вязкость), и в данном разделе основное внимание будет уделено именно ей. Следует отметить, что могут также измеряться и объемные (объемные или объемно-удельные) вязкости, однако такие измерения сопряжены с определёнными трудностями.



Рисунок 2.19 – Геометрии с равномерным распределением скорости сдвига по всей толще жидкости

Современные вискозиметры, как правило, управляются компьютерами или микропроцессорами, автоматически рассчитывая вязкость в зависимости от используемой измерительной геометрии. В связи с этим нет необходимости подробно описывать расчетные процедуры. Вместо этого внимание будет сосредоточено на основных аспектах измерений и возможных искажениях (артефактах), которые могут повлиять на результат [116].

Основные компоненты вискозиметра включают:

- Простую измерительную геометрию, через которую течет жидкость;
- Источник потока: например, вращающийся элемент (для создания сдвига) или подача давления;
- Систему измерения отклика: измерение крутящего момента (момента силы), напряжения сдвига или скорости потока.

В зависимости от конструкции геометрия измерительного устройства может обеспечивать различные распределения напряжений и скоростей сдвига:

а) Геометрии с равномерной скоростью сдвига (см. рис. 2.19):

- Узкий зазор между концентрическими цилиндрами (включая конструкции с двойным зазором);

- Конус и пластина с малым углом между ними.

б) Геометрии с линейным градиентом скорости или напряжения сдвига (см. рис. 2.20):

- Параллельные пластины;

- Капиллярные или трубчатые геометрии (прямые или U-образные);

- Щели.

в) Геометрии, где напряжение сдвига обратно пропорционально расстоянию до центра вращения:

- Широкий зазор между концентрическими цилиндрами (например, одинарный цилиндр).

г) Другие конфигурации:

- Обратные конусы и др.

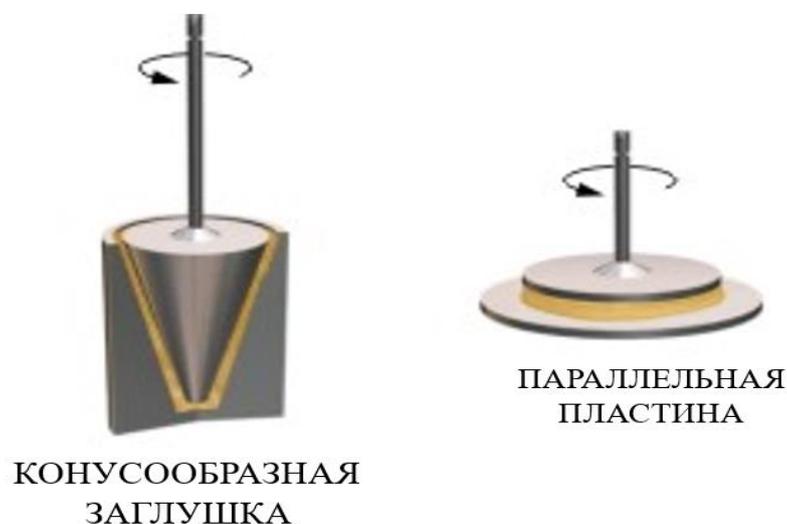


Рисунок 2.20 – Некоторые другие геометрии вискозиметра

Вискозиметры могут быть классифицированы по типу управления: с управлением напряжением или деформацией. На рисунке 2.21 показаны схемы типичных вискозиметров обоих типов. Например, в системе концентрических цилиндров можно задать скорость вращения и измерить возникающий момент, либо наоборот – задать момент и измерить скорость вращения. В капиллярных геометриях поток может задаваться давлением, а измеряться расход, или наоборот.

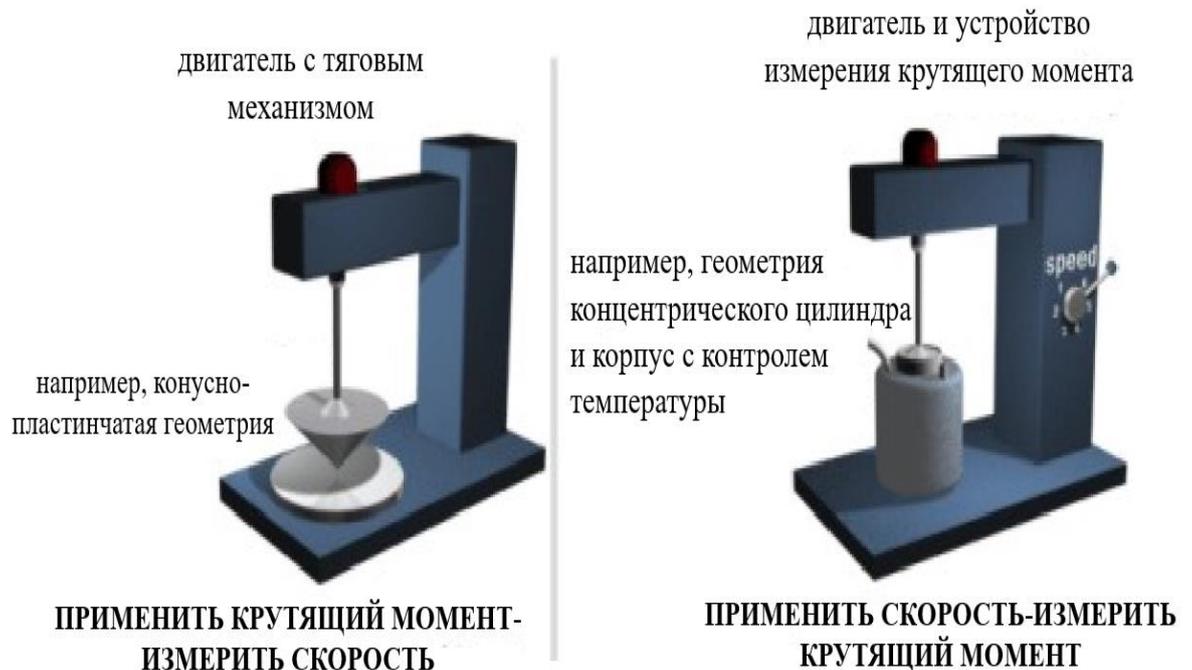


Рисунок 2.21 – Схема компоновки типичных вискозиметров с контролируемым напряжением и контролируемой деформацией

Некоторые простые геометрии, например, проточная чаша (вискозиметр типа «чашка-вилочка»), хотя и кажутся простыми, на самом деле создают сложные потоки с инерционными и временными эффектами, включающими не только сдвиг, но и растяжение. В таких случаях невозможно изолировать чисто сдвиговую вязкость как функцию напряжения сдвига.

Во всех геометриях могут проявляться инерционные эффекты, влияющие на измерения. Например, в симметричных геометриях, таких как «конус-пластина», «параллельные пластины» или концентрические цилиндры, могут возникать вторичные вихревые потоки, искажающие результат — вязкость оказывается выше

ожидаемой. Также возможны артефакты скольжения по стенке, особенно при работе с вязкими жидкостями или полимерными растворами.

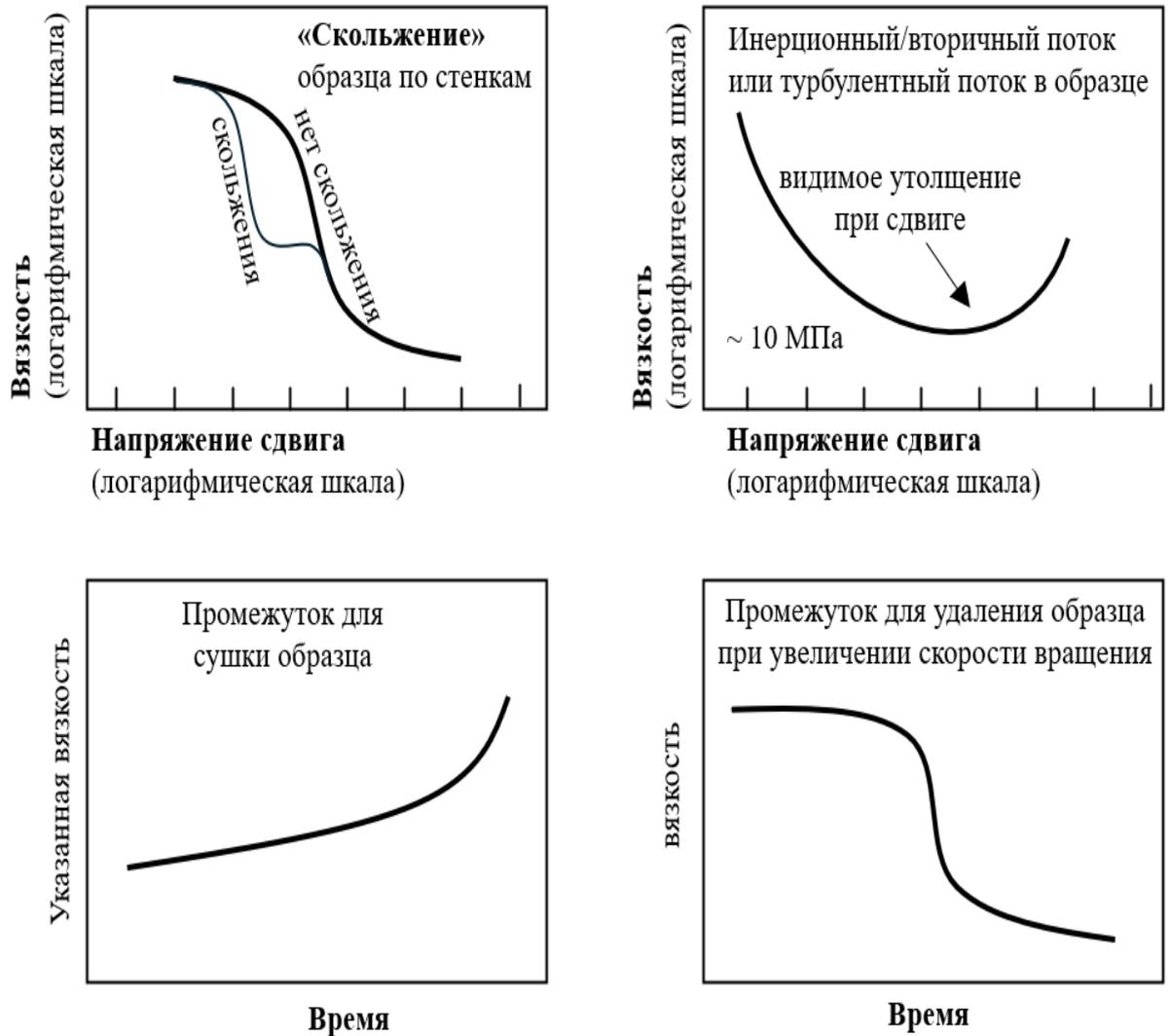


Рисунок 2.22 – Влияние артефактов на форму кривой течения

Проблему скольжения можно решить, придав шероховатость поверхностям прибора, контактирующим с жидкостью. Обычно достаточно шероховатости >10 мкм. На рисунке 2.23 представлены примеры профилирования поверхности.

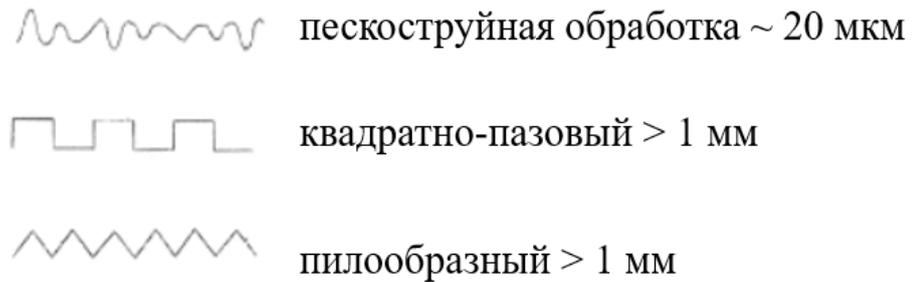


Рисунок 2.23 – Типичные профили поверхности для преодоления скольжения на стенках вискозиметров

Калибровка вискозиметра может проводиться двумя способами:

- Первичным: через точное измерение геометрии, расхода, давления и скорости;
- Вторичным: с использованием стандартных ньютоновских жидкостей, предоставляемых производителями приборов.

Неньютоновские жидкости часто демонстрируют типичную кривую течения (см. рис. 2.24), где вязкость уменьшается с увеличением скорости сдвига (поведение, известное как «истончение при сдвиге»). Реже наблюдается обратное явление — «загустевание при сдвиге» или дилатансия, характерное, например, для концентрированных суспензий или некоторых полимерных растворов.



Рисунок 2.24 – Нормальная форма кривой течения неньютоновских жидкостей, измеренная в достаточно широком диапазоне скоростей сдвига. Также показано типичное поведение запускования при сдвиге

Вязкость при очень малых напряжениях часто невозможно определить в стандартных условиях, в таких случаях вводят понятие предела текучести. Хотя на практике это полезная характеристика, важно помнить, что при любом конечном напряжении сдвига жидкость обладает конечной вязкостью.

При измерениях жидкостей с очень низкой вязкостью (<10 мПа·с) особенно важно учитывать инерционные вторичные потоки, которые могут вызывать кажущееся повышение вязкости. В концентрических цилиндрах такие потоки зависят от так называемого числа Тейлора:

$$T_c = 2 \left(\frac{R_1}{R_2} \right) \frac{(R_2 - R_1)^4}{\left(1 - \left(\frac{R_1}{R_2} \right)^2 \right)} \left(\frac{\rho \Omega}{\eta} \right)^2 \quad (21)$$

где

R_1 - внутренний радиус

R_2 - внешний радиус

ρ - плотность жидкости

Ω - скорость вращения в радианах в секунду, а

η - вязкость жидкости.

Для малых зазоров критическое число Тейлора составляет около 1700 и зависит от отношения радиусов:

$$T_c = 1700 \left(+ \frac{R_2}{R_1} \right), \frac{R_2}{R_1} < 1.25 \quad (22)$$

так что для вискозиметра с относительно большим зазором, например, с отношением радиусов 1,25, критическое число Тейлора увеличивается до 1913. Этот устойчивый вторичный поток становится волнистым при критическом значении примерно на 50% выше, а при более высоких скоростях становится полностью турбулентным [116].

При превышении этого значения поток становится вихревым, а затем — турбулентным. Если же вращается внешний цилиндр, а внутренний остается неподвижным, переход в турбулентный режим происходит резко при числе Рейнольдса около 15 000: $Re = (R_2 - R_1) R_2 \Omega \rho / \eta$. Однако такой режим редко используется в практике.

В капиллярных и трубчатых геометриях ламинарный поток переходит в турбулентный при числе Рейнольдса около 1000: $RV\rho/\eta$, где R — радиус, а V — средняя скорость. Для измерения жидкостей с очень низкой вязкостью рекомендуется использовать конфигурацию с двойным зазором и концентрическими цилиндрами, что показано на рисунке 2.25.



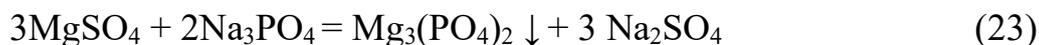
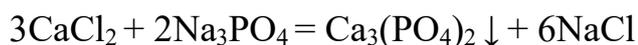
Рисунок 2.25 – Конструкция вискозиметра с двойным зазором и концентрическими цилиндрами

2.6 Методика проведения экспериментов

Исследования проводились на пробах водно-метанольного раствора (ВМР) Ковыктинского газового месторождения. Перед проведением экспериментов ВМР подвергался фильтрационной очистке на глубинном фильтрующем материале с толщиной фильтрования 10 мкм.

Реагентно-мембранный метод — это простые решения в сложных задачах. Суть метода заключается в том, что на первой стадии добавляется необходимый реагент, который осаждает соли жесткости, а во второй стадии образовавшаяся твердая фаза удаляется с помощью мембранных методов. Такой гибридный метод относится к одному из перспективных способов умягчения. Реагентно-мембранный метод позволит с высокой селективностью извлекать соли жесткости из водно-метанольного раствора. Кроме того, ВМР будет очищен от механических примесей, кремния и ионов железа.

Реакции, описывающие фосфатное умягчение следующие:



В данном методе важно отметить, что первоначально, на первом этапе, достигается образование смеси, содержащей наночастицы. Для их получения, экспериментальным путем, было выявлено, что реагента необходимо добавлять в стехиометрически равном количестве с целью образования зародышей кристаллообразования. Согласно данным источника, полученную золь можно разделить методом ультра- или микрофльтрации, т. к. для осуществления разделения потребуется мембрана со средним размером пор 200 нм.

При этом метанол не будет задерживаться мембраной, т. е. концентрация его с обеих сторон мембраны будет одинаковой. Пермеат в виде умягченного ВМР поступит на дальнейшую стадию технологического процесса.

Таблица 2.5 – Параметры реагентно-мембранного метода

Допустимая начальная жесткость воды	без ограничений
Допустимая мутность исходной воды	без ограничений
Допустимая температура исходной воды	при использовании керамических мембран верхняя температура ограничивается материалом уплотнительных прокладок, это не менее 70 °С
Наличие растворенного железа	допустимо без ограничений
Расход реагента-осадителя	в 2–3 раза меньше, чем в реагентном способе умягчения
Расход воды на собственные нужды	на регенерацию для приготовления моющих растворов расход воды не превышает 0,5%
Энергопотребление	только на питание приводов электрооборудования, прежде всего насосов

Форма концентрата	текучего шлам с содержанием твердой фазы до 100 г/л.
Образование вторичных стоков	только отработанные моющие растворы
Сложность технологической схемы и обслуживания процесса	простая
Стандартность оборудования	мембранные аппараты индивидуального изготовления, остальное оборудование, включая мембранные элементы, стандартное
Достигаемая остаточная жесткость воды	теоретически – на уровне справочной растворимости при соответствующем осадителе

Фазовый переход включает несколько стадий: зарождение, рост, агрегацию и формирование хлопьев. Процесс регулируется концентрацией осадителя, интенсивностью перемешивания, температурой и наличием примесей.

Реагентно-мембранный метод характеризуется высокой производительностью мембран при низком рабочем давлении. Мембранные аппараты компактны и не требуют значительных производственных площадей, а управление процессом остаётся простым. Исходя из этих параметров, реагентно-мембранное умягчение можно охарактеризовать следующим образом (таблица 2.5) [117].

ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1 Инверсия агрегатного состояния солей жесткости

3.1.1 Общие положения

Метод реагентно-мембранного разделения включает в себя две основных стадии: 1- перевод целевого компонента, который требуется вывести из исходной смеси, в состояние, в котором размер частиц будет существенно больше. Для этого в раствор, содержащий целевой компонент, вводят реагент, который взаимодействуя только с целевым компонентом (ЦК), изменяет его состояние в исходной смеси за счет включения его в ассоциат с размерами, на порядки большими. Этот реагент мы называем ассоциирующей добавкой (АД); 2- отделение этих образовавшихся частиц на пористой мембране, пермеат которой будет освобожден от целевого компонента (ЦК) (см. рисунок 3.1). Весь процесс РМР, таким образом, реализуется в три шага.

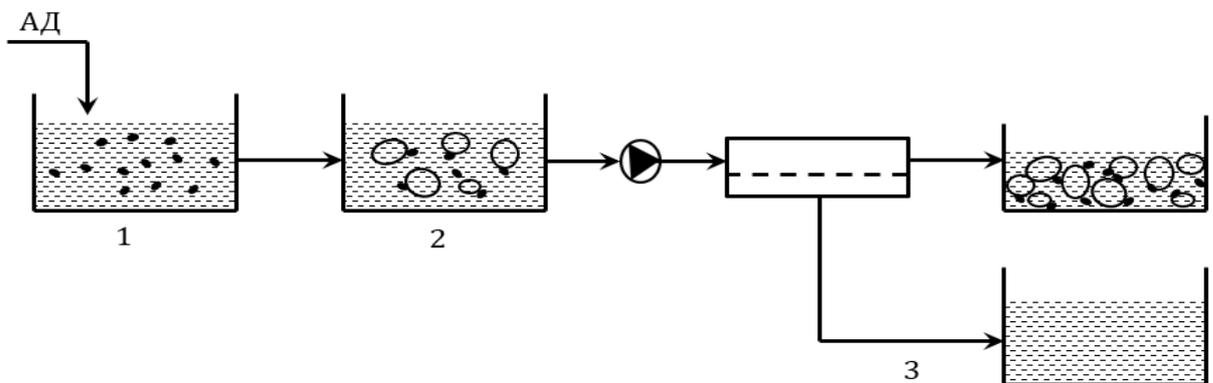


Рисунок 3.1 - Реагентно-мембранное разделение (РМР)

1 стадия- увеличение размера частиц целевого компонента (ЦК) за счет введения в раствор ассоциирующей добавки (АД). 2 стадия- стабилизация модифицированной исходной смеси. 3 стадия- разделение модифицированной смеси на пористой мембране с получением концентрата модифицированного целевого компонента.

В зависимости от требований Заказчика возможны дополнительные шаги: 4- промывка связанного ЦК для удаления остаточного количества исходного раствора;

5 – разрушение ассоциата АД-ЦК химическим либо физико-химическим воздействием: 6 – разделение на пористой мембране с получением потока пермеата с ЦК и потока концентрата с АД, которую можно вернуть на повторное использование: 7 – мембранное концентрирование ЦК любым подходящим методом из ранее перечисленных.

Рассмотрим кратко некоторые обстоятельства каждого шага.

1 шаг. Мы утверждаем, что процесс РМР абсолютно универсален благодаря большому разнообразию химических и физико-химических свойств любого вещества, находящегося в растворе в виде молекул или ионов. Отсюда и большой выбор АД, природа и взаимодействие которых с ЦК могут быть следующие:

- высокомолекулярные растворимые вещества, взаимодействующие с ЦК по механизму ионного обмена, комплексообразования, замещения и т.п. Это могут быть природные или специально синтезированные соединения;
- экстрагенты, растворяющие в себе ЦК и образующие мелкодиспергированные эмульсии;
- микроразмерные молекулярные или ионообменные сорбенты;
- гидролизующие и коагулирующие вещества, способствующие формированию коллоидных систем и взвесей с участием ЦК;
- осадительные реагенты, образующие с ЦК нано- и микроразмерные взвеси и суспензии.

Количество вводимой АД должно быть минимально возможным, оптимально-стехиометрическим по отношению к содержанию ЦК в исходной смеси. Избыточное количество АД будет ухудшать качество конечного продукта.

2 шаг. Стабилизация смеси необходима для обеспечения полноты связывания ЦК и для предотвращения потери агрегативной устойчивости при концентрировании смеси. Стабилизация достигается выдерживанием смеси, добавлением ПАВ или каким-либо физическим воздействием.

3 шаг. Концентрирование ассоциированного ЦК должно протекать без блокирования мембраны. Это достигается выбором гидродинамических условий

процесса, а также использованием явления электростатического отталкивания частиц от мембраны за счет приобретаемого в воде ими одноименного электрического заряда.

Для реализации наиболее эффективны мембранные аппараты со свободными проточными межмембранными каналами, а именно, аппараты с трубчатыми мембранными элементами без каких-либо турбулизаторов [26].

Основными характеристиками пористых мембран являются средний размер пор и общая пористость. Естественно, поры должны быть меньше частиц. Пористость, в свою очередь, связана с удельной производительностью мембран и, в конечном счете, существенно влияет на экономические показатели проекта. Кроме того, необходимо учитывать степень гидрофильности материала мембран, его химическую стойкость, механическую прочность.

Правильно сделанный выбор обеспечит длительный ресурс мембран, минимальные затраты на их текущую регенерацию и высокую конечную концентрацию ассоциированного ЦК.

Такое краткое описание процесса РМР показывает, что его промышленная реализация требует несложного оборудования – смесители, дозаторы, насосы и мембранные аппараты. В зависимости от степени загрязнения исходной смеси может понадобиться предварительная фильтрация, а по требованию Заказчика – финишная сушка продукта.

Если в исходной смеси содержится несколько ЦК, то их выделение в непрерывном режиме работы потребует соответствующего количества последовательно соединенных вышеописанных комплексов для каждого ЦК.

Целевым компонентом может быть востребованный продукт, но может быть и загрязняющее вещество, как, например, радионуклид Cs-137 в жидких радиоактивных отходах. Поэтому для полного решения задачи разработчику необходимо включить в него и предложение по утилизации ЦК.

Для умягчения нами выбран вариант с использованием осадителя в качестве ассоциирующей добавки. После того, как АД добавляют в раствор, ионы кальция и магния превращаются в молекулы соответствующих малорастворимых солей. Они

объединяются в ассоциаты, которые, в свою очередь, образуют зародыши кристаллизации. Далее зародыши превращаются в коллоидные частицы.

Фазовый переход проходит через несколько стадий – появление зародышей, затем их рост, ассоциирование в крупную частицу, формирование хлопьев (рисунок 3.2). Этим процессом можно управлять, управляющие параметры – концентрация АД, интенсивность перемешивания, температура, наличие посторонних частиц[117].



Рисунок 3.2 - Формы существования компонентов раствора.

Неорганические соли в водных растворах диссоциированы на ионы. Массообмен из объема раствора к зародышу должен осуществляться ионами. Но тогда непонятно, как происходит строительство кристалла, когда состав раствора сильно отличается от стехиометрии (например, за счет избытка одного иона - Кт или An). В случае $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ - могут существовать ионы $\text{Ca}_2(\text{PO}_4)_2^{2-}$, $\text{Ca}(\text{PO}_4)^-$ и т.д.

Эта проблема может рассматриваться и с другой стороны - с растворения. Вопрос тот же: в раствор уходят отдельные ионы А и В, или нейтральные молекулы AB_n , или промежуточные ионы AB_{n-1} и AB_{n-2} . Если принять во внимание энергию связи каждой из этих частиц с кристаллом, то окажется, что энергия связи нейтральной молекулы с поверхностью кристалла заметно меньше, чем любой заряженной частицы.

В теории электролитической диссоциации общепринятой является точка зрения, что равновесие в растворе между различными ионными формами растворенного вещества устанавливается практически мгновенно, и соотношение между ионными формами пропорционально их константам диссоциации. Если

кристалл строится преимущественно из нейтральных молекул AB_n , то именно их содержание в растворе будет определять и скорость роста кристалла.

Кристаллизацию называют одним из "самых секретных процессов в природе". Загадка заключается в том, как из малых строительных блоков (молекул) формируются структуры с дальним порядком. Это особенно непонятно для кристаллизации из разбавленных растворов, в которых молекулы далеко расположены друг от друга и никаких посторонних структур нет.

Теория процесса включает случайное объединение нескольких сот (от 100 до 400) молекул сразу в кристаллическую форму, и затем наращивание этих ассоциатов до больших структур. Маленькие частицы нестабильны, поскольку много молекул поверхностных и на них сказывается действие окружающей среды.

Путь достижения стабильности многоэтапен, через несколько промежуточных структур, даже для простых веществ. Наблюдать за этим процессом можно по изменению оптической плотности.

Первой стадией процесса кристаллизации является дегидратация ионов. После утраты ионами гидратной воды начинается строительство молекулы – A_mB_n через постепенное вовлечение атомов:



Дальше следует стадия образования зародыша, он растет за счет присоединения новых молекул, но еще осесть не может, это - коллоидная стадия.

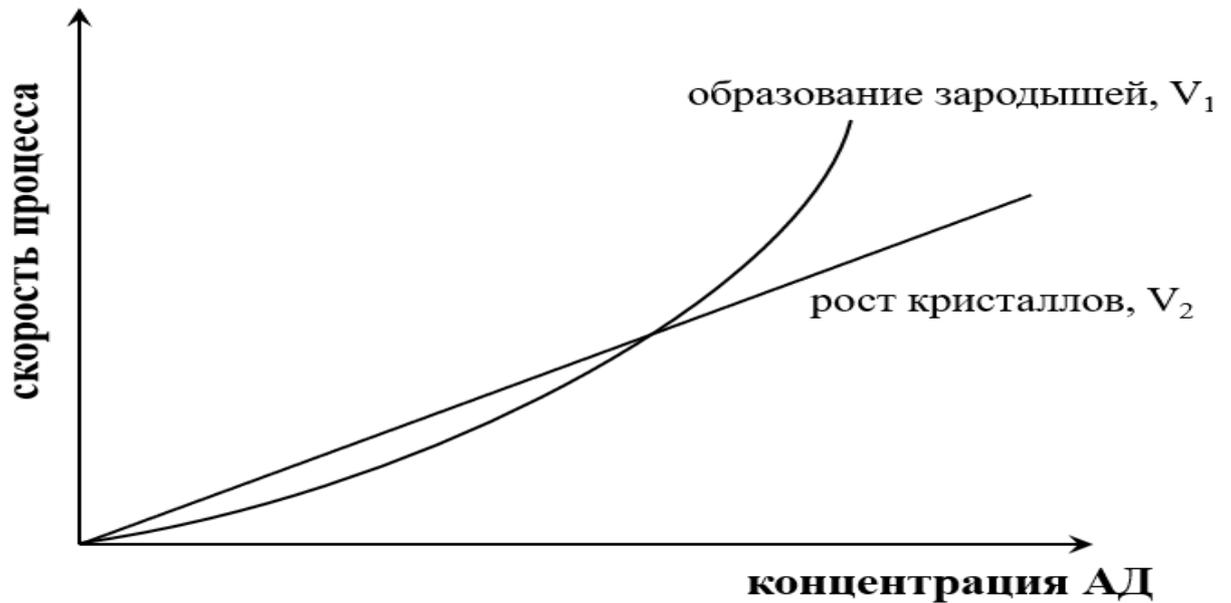


Рисунок 3.3 – Кинетический характер процессов, протекающих при кристаллизации

Структура частиц - аморфная или кристаллическая - зависит от соотношения скоростей двух процессов. В свою очередь, величины скоростей определяются относительным пересыщением, определяемым добавлением АД.

$$R = \frac{c-s}{S}, \quad (25)$$

где C - концентрация вещества, которое возникает при внесении АД.

S - равновесная растворимость осадка.

При малых значениях R за счет добавления АД скорости сравниваются, при очень малых - V_2 становится больше V_1 (рисунок 3.3).

При добавлении АД в локальной зоне и ее введение образуется пересыщенный относительно ПР раствор. При этом скорость образования зародышей больше, чем скорость их роста. Возникает большое количество новых центров кристаллизации.

По мере прибавления АД начинается агрегация частиц. При медленном образовании первичные зародыши ориентируются и складываются в кристалл. Чем

меньше растворимость вещества, тем мельче кристаллы и быстрее их образование, и тем аморфнее структура. Чем больше пересыщение раствора, тем больше зародышей. Перемешивание способствует увеличению размеров частиц.

Зародыши - центры образования кристаллов. Рост их ограничивается двумя причинами - диффузионной и кинетической, т.е. скоростью подвода вещества к поверхности и скоростью перехода из раствора на поверхность. Чем медленнее рост, тем больше образуется зародышей и тем меньше размер частиц. Интенсивное перемешивание способствует формированию мелких частиц.

Чем меньше растворимость вещества, тем быстрее достигается пересыщение. При большом избытке одного реагента и малом содержании другого образования и рост зародышей ограничен недостатком второго реагента, возникшие ассоциаты-зародыши остаются во взвешенном состоянии.

Избыточные ионы, стремясь встроиться в растущую частицу, закрепляются (адсорбируются) на поверхности, заряжая частицу (потенциалобразующие ионы). Это препятствует укрупнению (слипанию) частиц, они не осаждаются. Противоионы формируют двойной электрический слой (ДЭС).

После смешения реагентов в номинальном соотношении образуется золь – коллоидная система, характеризующаяся кинетической и агрегативной устойчивостью. Первая обусловлена действием броуновского движения – хаотичное перемещение препятствует соединению частиц. Поэтому раствор необходимо выдержать такой промежуток времени, чтобы произошло образование зародышей, но без увеличения их размера кристаллов и дальнейшего осаждения. По вышеперечисленным критериям способ реагентно-мембранного умягчения можно описать следующим образом (таблица 3.1)[117]:

Таблица 3.1 – Параметры реагентно-мембранного метода

Допустимая начальная жесткость воды	без ограничений
Допустимая мутность исходной воды	без ограничений
Допустимая температура исходной воды	при использовании керамических мембран верхняя температура ограничивается материалом уплотнительных прокладок, это не менее 70 °С
Наличие растворенного железа	допустимо без ограничений
Расход реагента-ассоциирующей добавкой	в 2-3 раза меньше, чем в реагентном способе умягчения
Расход воды на собственные нужды	на регенерацию для приготовления моющих растворов расход воды не превышает 0,5%
Энергопотребление	только на питание приводов электрооборудования, прежде всего насосов
Образование вторичных стоков	только отработанные моющие растворы
Материалоемкость оборудования	на уровне материалоемкости установок ионного обмена, если будут использованы керамические мембраны
Сложность технологической схемы и обслуживания процесса	простая
Стандартность оборудования	мембранные аппараты индивидуального изготовления, остальное оборудование, включая мембранные элементы, стандартное
Достижимая остаточная жесткость воды	теоретически – на уровне справочной растворимости при соответствующем осадителе

3.1.2 Выбор ассоциирующей добавки

Для модификации ВМР – перевода катионов жесткости в нерастворимую форму необходимо применение химического метода, т.е. использование реагента, переводящего целевые компоненты в нерастворимое состояние. Все химические методы основаны на образовании в результате химических реакций малорастворимых соединений, которые образуют частицы твердой фазы.

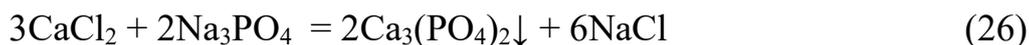
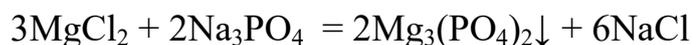
Таких универсальных реакций, при которых образуются малорастворимые соединения всех мешающих элементов, практически нет. Поэтому необходимо подобрать такие реагенты и условия их применения, которые обеспечивают необходимую полноту извлечения для каждого мешающего компонента. Кроме того, необходимо принимать во внимание экономический фактор – это, прежде всего, стоимость реагентов, их расход и сложность аппаратного оформления процесса, учитывая индивидуальную кинетику каждой химической реакции. В нашем случае выбор производился из следующих соединений (таблица 3.2).

Таблица 3.2 – Характеристики растворимости различных соединений

Вещества	Произведение растворимости ПР	Растворимость в воде при 20 °С
Ca(OH) ₂	$7,2 \cdot 10^{-5}$	1600 мг/л
Mg(OH) ₂	$6,0 \cdot 10^{-10}$	12 мг/л
CaCO ₃	$4,8 \cdot 10^{-9}$	8-12 мг/л
MgCO ₃	$2,1 \cdot 10^{-5}$	22 мг/л
Ca ₃ (PO ₄) ₂	$2,0 \cdot 10^{-29}$	0,221 мг/л
Mg ₃ (PO ₄) ₂	$1,0 \cdot 10^{-13}$	290 мг/л

Проведя сравнительный анализ реагентных методов для обеспечения эффективного удаления солей жесткости из ВМР, мы выбрали тринатрий фосфат. Тринатрийфосфат хорошо растворим в воде (12,1 г / 100 мл), что обеспечит простоту обустройства реагентного хозяйства.

Для изучения фазового состояния модифицированного ВМР к отобранной пробе образца ВМР при постоянном перемешивании с помощью магнитной мешалки постепенно добавлялся заранее приготовленный раствор АД – тринатрий фосфата. Чтобы не происходило сильного разбавления при добавлении раствора фосфата натрия в ВМР, использовался концентрированный раствор тринатрий фосфата. При этом происходили следующие реакции:



По классической теории кристаллообразования в растворе форма и размер частиц определяются соотношением скоростей роста кристаллов и переноса вещества из объема к поверхности. Дополнительным действующим параметром может быть присутствие в растворе ингибиторов роста. По принятой сегодня версии механизма действия ингибиторов, молекулы их способны встраиваться в кристаллическую решетку, изменяя ее параметры, то есть форму и размер частиц, ну а прежде всего - замедляя или даже останавливая образование и рост частиц.

В составе ВМР присутствует большое количество метанола, что может повлиять на ход процесса РМР. Поскольку метанол неограниченно смешивается с водой, он влияет на процесс гидратации как целевых компонентов, так и ассоциирующей добавки, возможно препятствуя их взаимодействию с возникающими зародышами.

Проверку возможного ингибирующего действия метанола проводили на модельном растворе, солевой состав которого был максимально приближен к солевому составу ВМР. Стандартные эксперименты по определению оптической плотности при различных концентрациях АД проводили сначала на бесспиртовом растворе, затем на таком же с добавленным метанолом (рисунок 3.4).

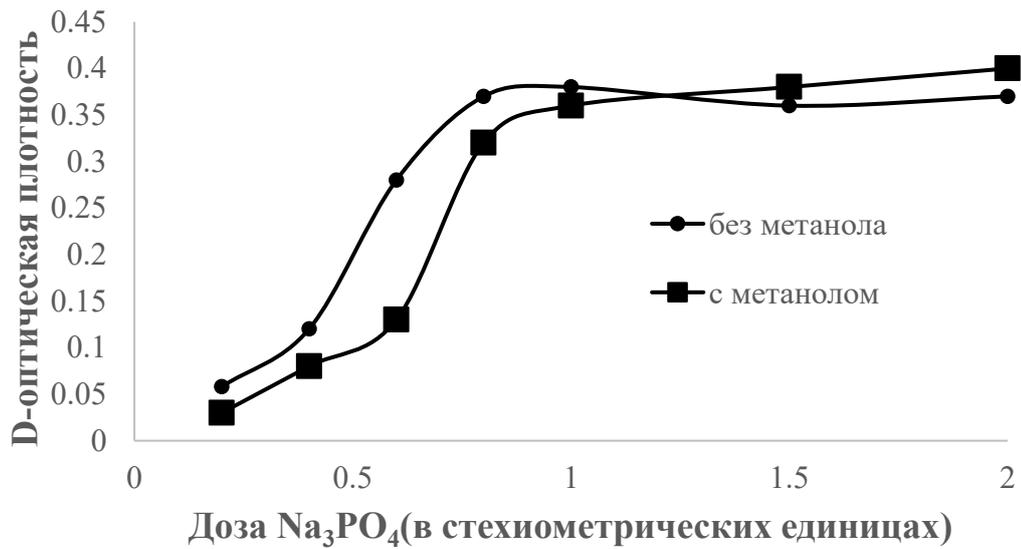


Рисунок 3.4 – Изменение оптической плотности модифицируемого раствора ВМР по мере введения ассоциирующей добавки

Зависимости на рисунке 3.4 однозначно свидетельствуют об отсутствии ингибирующего действия метанола.

После добавления фосфата натрия в ВМР практически сразу наблюдалось образование твердой фазы в виде взвеси белого цвета. Частицы твердой фазы практически не осаждались. Модифицированный ВМР выдерживался при перемешивании в течение 5 минут и переносился в мерный цилиндр.

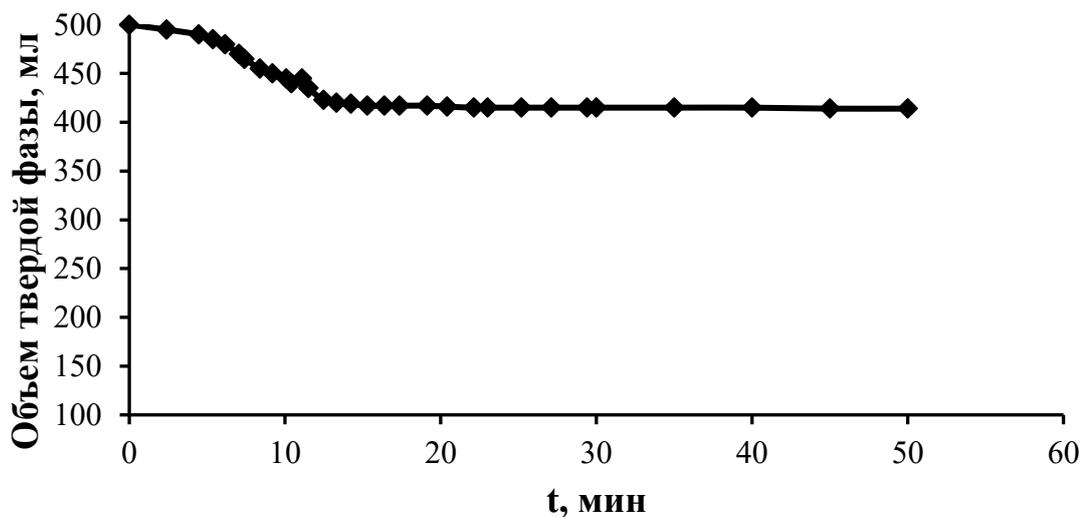


Рисунок 3.5 – Зависимость объема дисперсии от времени осаждения.

Далее через равные промежутки времени измерялся объем осветленной жидкости. На основе полученных данных была построена зависимость объема «твердой фазы» модифицированного ВМР от времени выдерживания (рисунок 3.5). Видно, что за 10 минут происходит некоторое уплотнение частиц дисперсии модифицированного ВМР, при этом объем осветленной жидкости составляет 65 мл, то есть 13% от общего объема. Далее за все время наблюдения какого-либо осаждения замечено не было.

По уравнениям реакций образования фосфатов кальция и магния была рассчитана стехиометрическая эквивалентная доза тринатрийфосфата (см. таблицу 3.3).

Таблица 3.3 – Стехиометрическая доза тринатрий фосфата для умягчения исследуемого образца ВМР

Катионы жесткости	Концентрация в ВМР		Доза Na_3PO_4 на умягчение
	мг/л	мг-ЭКВ/л	г
Кальций	11260	563,00	30,77
Магний	1440	118,42	6,47
ИТОГО:		681,42	37,24

Из таблицы видно, что стехиометрическое количество тринатрийфосфата на умягчение одного литра ВМР представленного солевого состава составляет 37,24 г, что в пересчете на товарный продукт ($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) составит 86,3 г.

Стехиометрическое количество АД, рассчитанное по содержанию ионов жесткости, мы определяем как одна номинальная доза и в дальнейшем будем именно так обозначать его в наших экспериментах. Чтобы проследить зависимости остаточной жесткости от концентрации АД в растворе, были проведены эксперименты, при которых в модельный раствор добавляли разное количество АД. Целью было выявить зависимость остаточной жесткости от концентрации АД и

выяснить, требуется ли превышение стехиометрии АД. Результаты проведенного эксперимента представлены на рисунке 3.6.

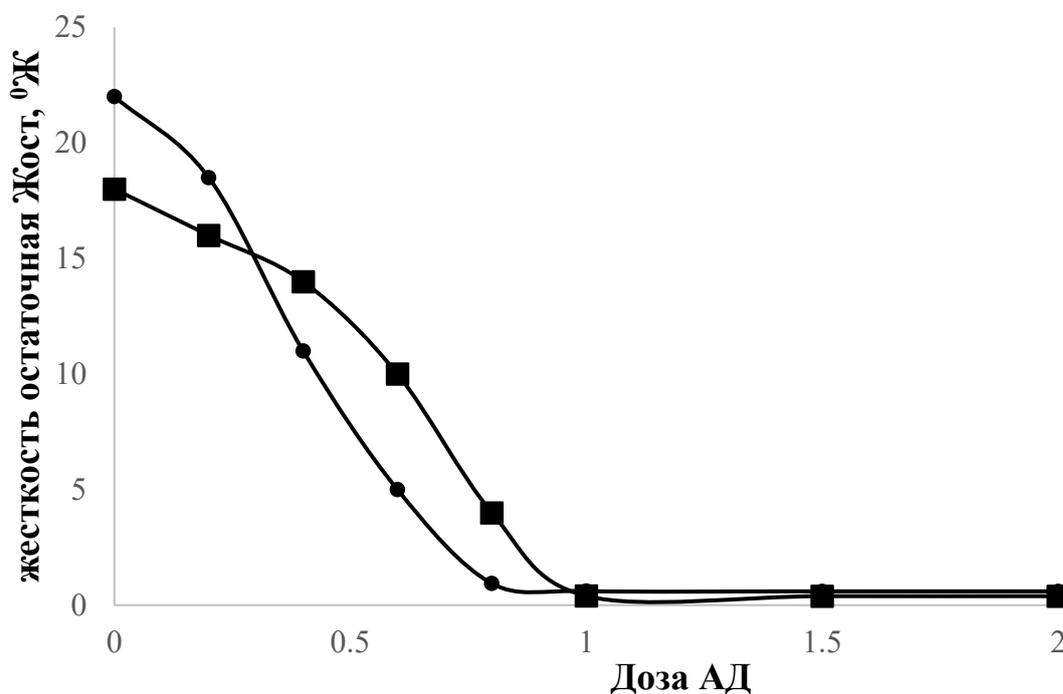
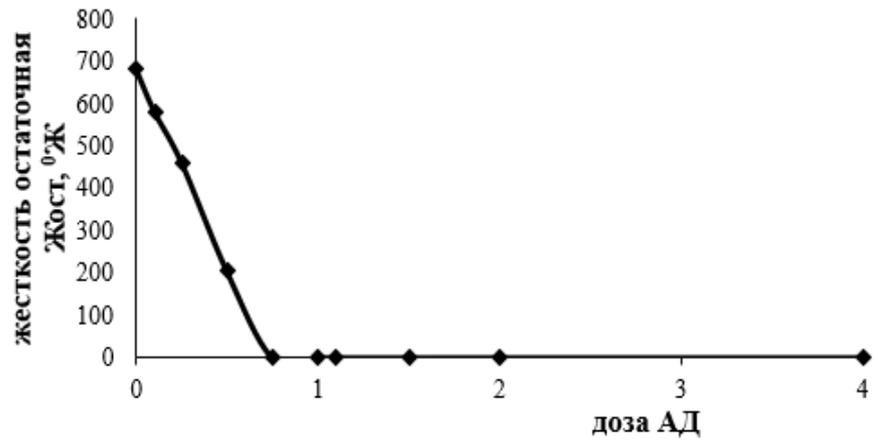


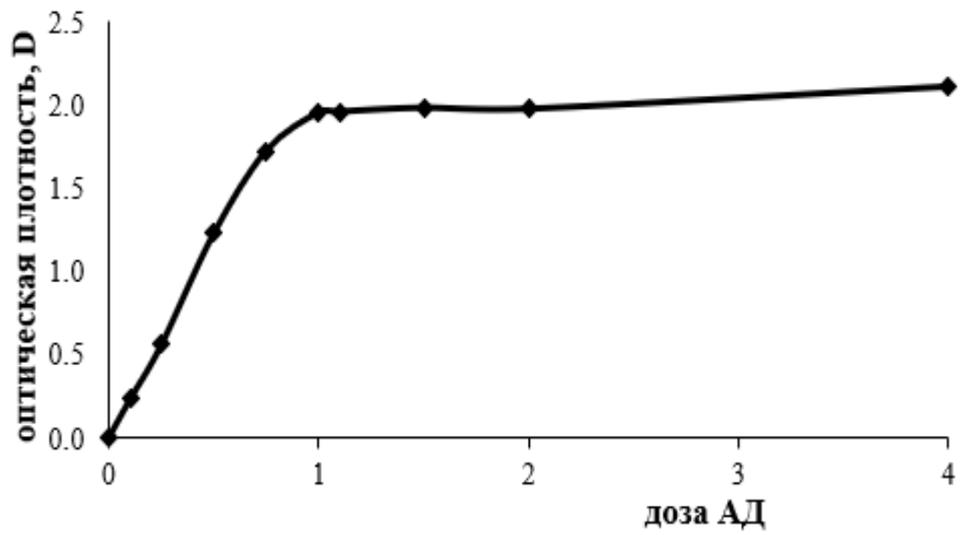
Рисунок 3.6 – Зависимость остаточной жесткости пермеатов модельных растворов от дозы АД в параллельных опытах

При добавлении АД до стехиометрического соотношения 1:1 наблюдается постепенное снижение жесткости, возрастание рН и оптической плотности дисперсии. После добавления АД свыше стехиометрии зависимости выходят на плато. Из этого можно сделать вывод, что нет необходимости превышать стехиометрию: соли жесткости при добавлении АД 1:1 выпадают максимально полно.

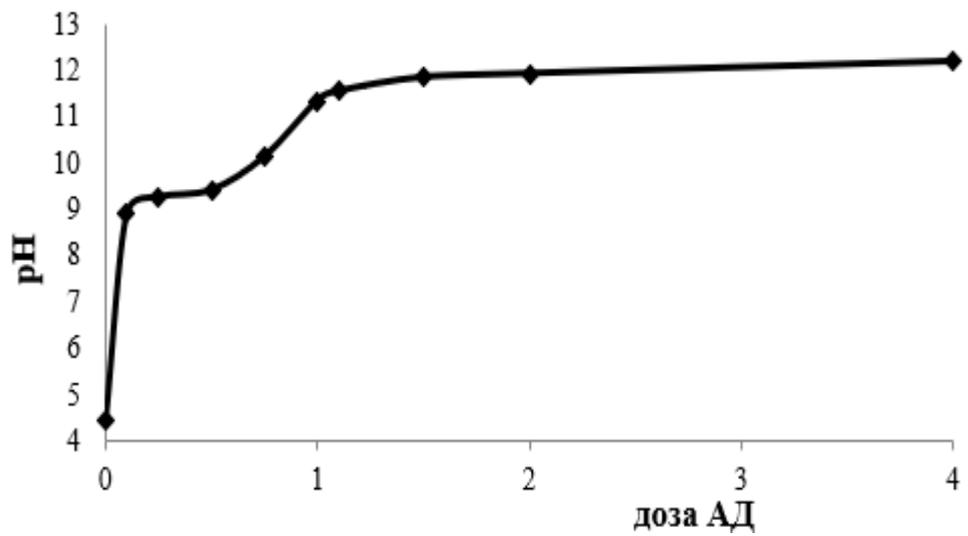
Аналогичные зависимости получены и на ВМР. На рисунке 3.7 видно, что после внесения в пробу ВМР фосфата натрия в стехиометрическом количестве, величина остаточной жесткости, определенная методом титрования с индикатором, составила $0,6 \pm 0,1$ мг-экв/л.



(а)



(б)



(в)

Рисунок 3.7 – Зависимость параметров модифицированного ВМР от дозы АД

Для подтверждения последовательности стадий процесса кристаллизации, представленной на рисунке 3.2, проводилась серия предварительных экспериментов, результаты которых показаны на рисунке 3.8. Иллюстрируются зависимости оптической плотности растворов (D) от вносимой номинальной дозы АД при разных продолжительностях индукционного периода. Индукционным периодом называют промежуток времени от внесения АД до проведения измерения. И внесения реагента, и выдерживание системы проводили в условиях интенсивного перемешивания, которое практически снимает внешнее диффузионное сопротивление химической реакции.

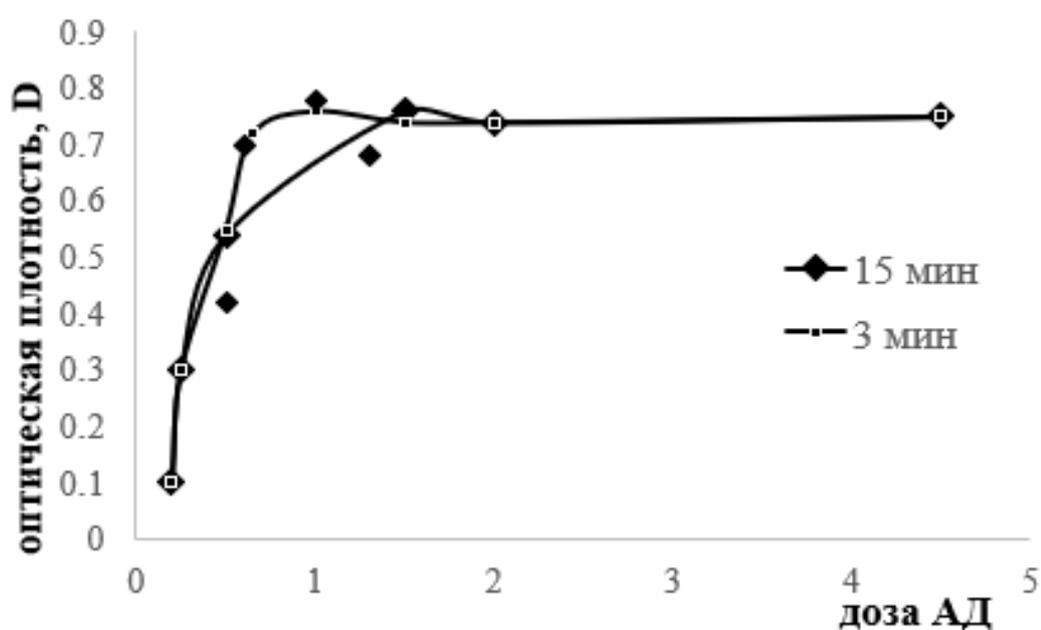


Рисунок 3.8 – Зависимость оптической плотности системы от количества, вносимой АД при разных продолжительностях выдерживания системы под перемешиванием (продолжительностях индукционного периода).

Уже при единичной дозе достигается максимальная величина D , что говорит о полном связывании ионов жесткости в твердофазные ассоциаты – зародыши. По литературным данным, растворимость фосфатов кальция и магния в воде при 20 °С составляет, соответственно, 1,2 мг/л и 2,6 мг/л. Это значит, что зародыши появляются уже при введении очень малых количеств АД. Ее добавление, судя по

ходу кривой, увеличивает количество ассоциатов, а не их размер, до достижения полного связывания ионов жесткости.

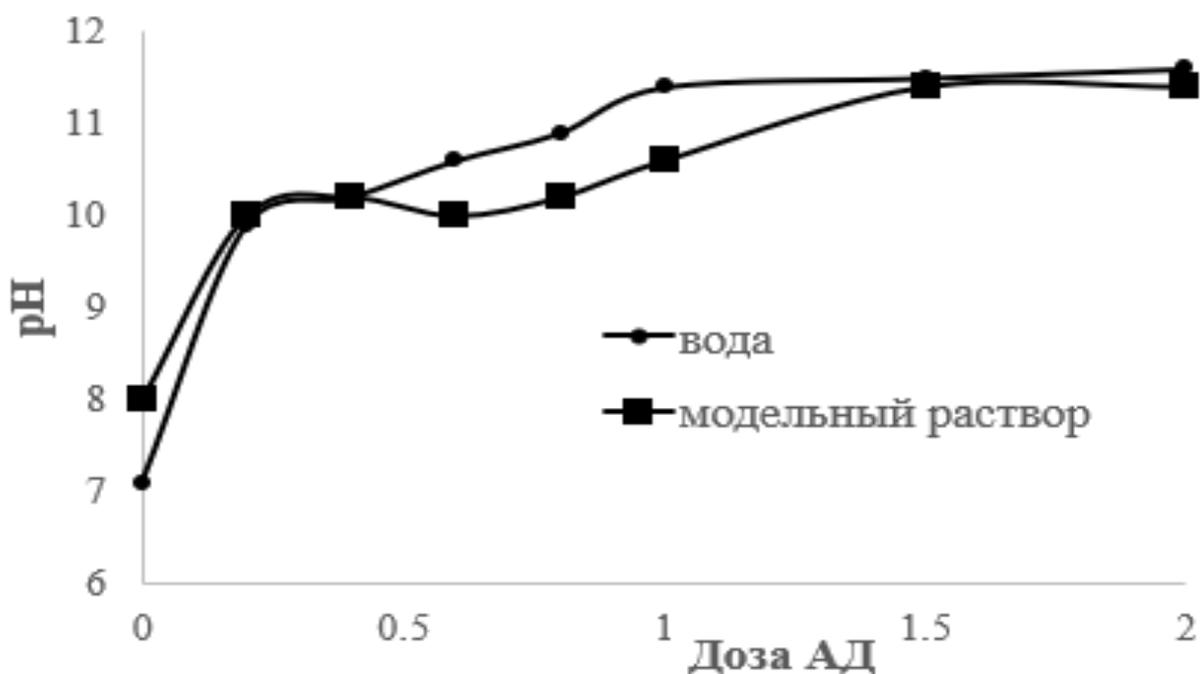
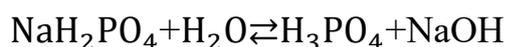
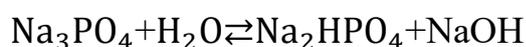


Рисунок 3.9 – Изменение pH модельного раствора и чистой воды при введении АД.

Введение в раствор выбранной АД поднимает pH смеси по мере увеличения дозы (рисунок 3.9). Аналогичный и более выраженный эффект наблюдается при смешении раствора АД с чистой водой.

Ступенчатый гидролиз тринатрийфосфата выражается уравнениями:



Гидрофосфаты натрия проявляют слабые кислотные свойства, поэтому суммарный эффект растворения – заметное подщелачивание системы [118]. Присутствующие в воде ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} связывают фосфат – ионы, увеличивая

кислотные свойства системы, что в результате несколько понижает результирующий рН.

В большинстве случаев такой результат вряд ли удовлетворит пользователей умягченной воды. В связи с этим были предприняты попытки нейтрализовать выделяющуюся щелочь введением соляной кислоты.

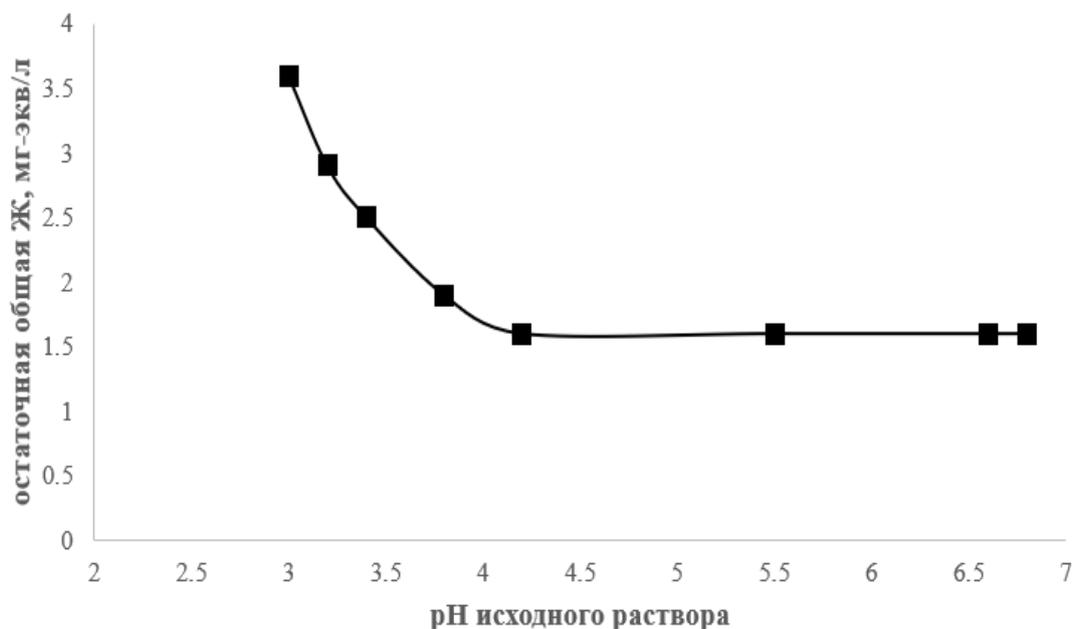


Рисунок 3.10 – Зависимость остаточной жесткости пермеата и рН пермеата от кислотности исходного раствора

Подкислять реакционную смесь можно до введения осадителя и в ходе индукционного периода. На рисунке 3.10 представлены результаты экспериментов, где показано изменение остаточной жесткости пермеатов по мере закисления исходного модельного раствора.

Из рисунка видно, что с подкислением исходного растет остаточная жесткость с 1,8 мг-экв/л при рН - 6,6 до 20 мг-экв/л при рН- 3. Это связано с тем, что осадки фосфатов кальция и магния представляют собой труднорастворимые соли слабой фосфорной кислоты. Термин «слабая кислота» означает сильную связь между анионами этой кислоты и ионами водорода. Чем слабее кислота, тем сильнее эта связь. Поэтому концентрация ионов водорода влияет на все равновесия, где

принимают участие анионы слабых кислот. К числу этих равновесий относится, в том числе и образование осадков, представляющих собой соли слабых кислот.

При взаимодействии фосфат-ионов с находящимися в растворе катионами кальция и магния могут образоваться соли трех типов-однозамещенные (дигидрофосфаты), двузамещенные (гидрофосфаты) и средние фосфаты. Образование той или иной соли связано с поддержанием точного рН раствора. Так, например, при рН 4,5 90% фосфатов находятся в форме недиссоциированного анионного амфолита H_2PO_4^- , а при рН-9,7 в основном присутствует ионный амфолит HPO_4^{2-} . Лишь при высоких рН = 12 достигается более высокая концентрация ионов PO_4^{3-} . Следует отметить, что труднорастворимыми соединениями являются только средние фосфаты, кислые фосфаты растворимы в воде значительно лучше. Таким образом, на процесс осаждения фосфатов влияет концентрация протонов и связанная с ней концентрация ионов PO_4^{3-} .

Растворимость осадков фосфатов кальция и магния зависит от кислотности раствора. В сильнокислой среде с избытком ионов водорода фосфаты растворяются легче. Ионы PO_4^{3-} реагируют с ионами H^+ , подвергаясь гидролизу с образованием ортофосфорной кислоты, что нарушает равновесие между твердой фазой и раствором. Избыточные ионы H^+ увеличивают растворимость фосфатов через частичный гидролиз осадка. Степень осаждения кальция (магния) и другие характеристики равновесия зависят от концентраций реагентов, константы диссоциации кислоты и произведения растворимости осадка[119].

В нейтральной среде гидролиз фосфатов протекает в основном по первой ступени с образованием ионов HPO_4^{2-} и OH^- , что обеспечивает щелочную реакцию раствора. Дальнейший гидролиз тормозится ионами OH^- . В случае добавления в исходный раствор кислоты, т.е. избытка ионов H^+ , часть имеющихся в растворе OH^- нейтрализуется ионами H^+ и гидролиз фосфата протекает до второй ступени с формированием H_2PO_4^- , и OH^- .

При этом частичном гидролизе и растворении осадков образуются растворимые соединения $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$; и $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$. Это и объясняет увеличение остаточной жесткости с ростом кислотности исходного раствора.

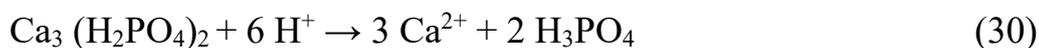
Схема растворения осадка фосфата кальция:



при более высокой кислотности:



и при очень высокой кислотности:



Если два типа частиц являются солями одной и той же кислоты, например фосфатами, то при прочих равных условиях растворимость в кислотах зависит от величины произведения растворимости [119].

Таким образом, повышение общей остаточной жесткости раствора при подкислении раствора связано с образованием более растворимых кислых фосфатов кальция и магния, значение кислотности раствора для осаждения катионов жесткости фосфатами велико. Проблему щелочности мягченной воды, таким образом, надо решать либо нейтрализацией пермеата, либо заменой АД, например, использованием тринатрийфосфата совместно с фосфорной кислотой. Температура двояко влияет на процесс кристаллизации. Для веществ с высокой растворимостью повышение температуры смеси, как правило, увеличивает растворимость. Если же величина ПР мала, нагревание способствует ускорению процесса образования твердофазных ассоциатов, не изменяя заметно их растворимость [120].

Во многих случаях умягчать приходится достаточно горячую воду. Например, артезианские воды имеют температуру 60–80 °С, поэтому вопрос о влиянии температуры на процесс умягчения вполне закономерен.

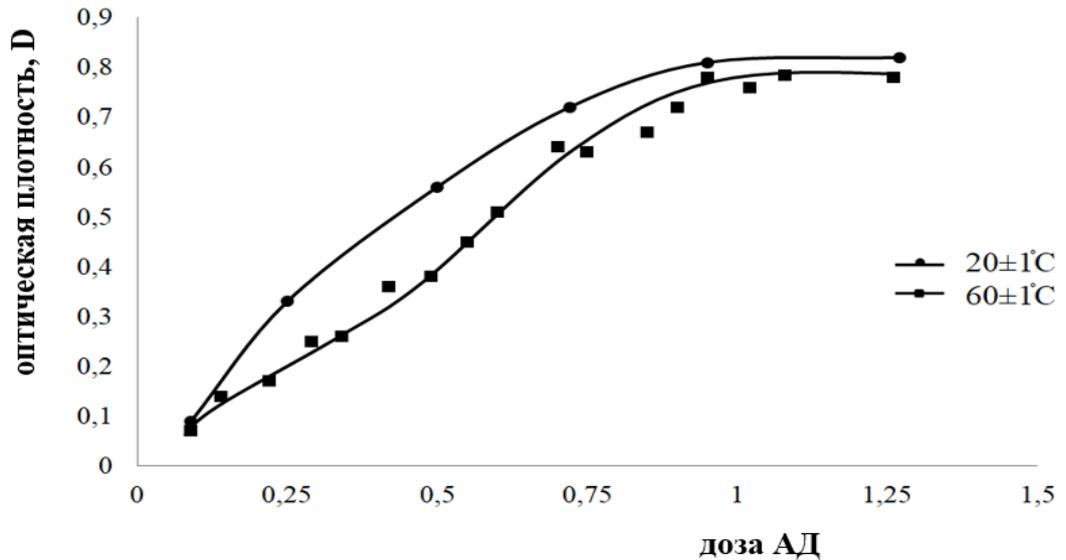


Рисунок 3.11 – Зависимость оптической плотности системы от дозы АД при разных температурах

На рисунке 3.11 представлены для сравнения две зависимости оптической плотности модельных растворов от дозы осадителя при температурах $20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ и $60 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$.

Из представленных зависимостей видно, что температура проведения процесса оказывает влияние на кинетику образования твердой фазы: оптическая плотность горячей дисперсии выходила на постоянный уровень при меньшей концентрации АД.

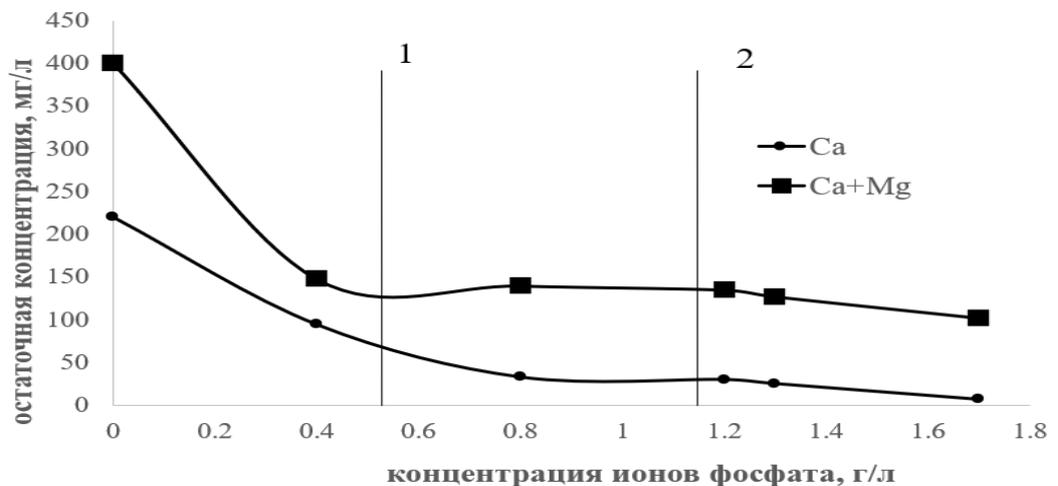


Рисунок 3.12 – Зависимость остаточной концентрации катионов жесткости в фильтрате от концентрации АД ($T=20^\circ\text{C}$). Прямая 1 - стехиометрическая

концентрация, отвечающая полному осаждению катионов кальция, 2 - всех катионов жесткости

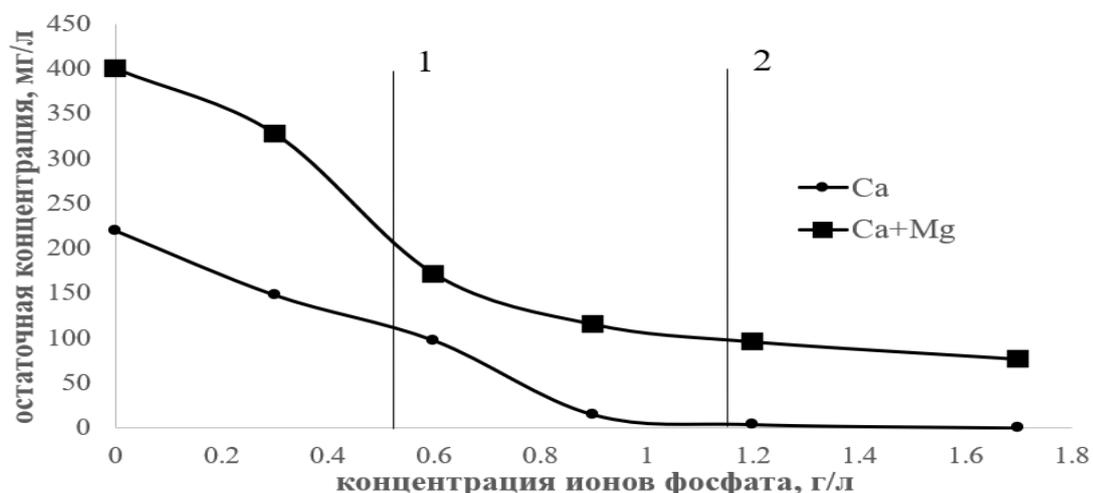


Рисунок 3.13 – Зависимость остаточной концентрации катионов жесткости в фильтрате от концентрации АД ($T=60^{\circ}\text{C}$). Прямая 1 - стехиометрическая концентрация, отвечающая полному осаждению катионов кальция, 2 - всех катионов жесткости

Подтверждение этого факта было получено при анализе содержания Ca^{2+} и Mg^{2+} в фильтратах после разделения полученных дисперсий модельных растворах на керамических микрофильтрационных мембранах с размером пор 0,2 мкм (рисунки 3.12 и 3.13).

Из приведенных данных очевидно, что при прочих равных условиях глубина умягчения при повышенной температуре больше. Во всех экспериментах также наблюдается предпочтительное осаждение фосфатов магния, причем достаточно полное. При полуторном избытке концентрация снижается в 29 раз при 20°C , а при 60°C остаточная концентрация Mg ничтожно мала.

Практически аналогичный ход зависимостей позволяет исключить из дальнейшего рассмотрения температурный фактор, по крайней мере, при оценке глубины умягчения воды. Но он может оказаться значимым при проектировании установок, поскольку удельная производительность мембран сильно зависит от температуры.

Важным параметром, влияющим на эффективность метода РМР, является размер образующихся частиц. Данные о среднем размере частиц были получены методом динамического рассеяния света (DLC) на модельном растворе (без метанола) и на образце ВМР (рисунок 3.14).

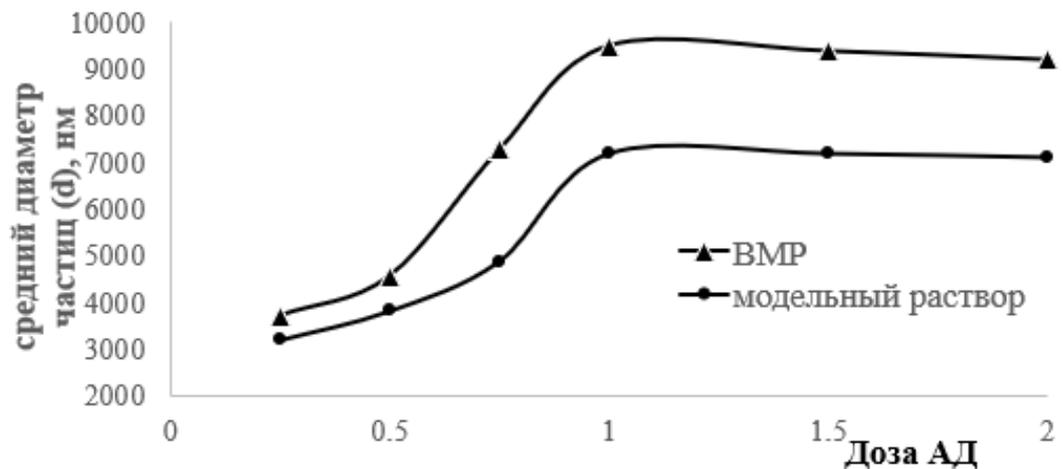


Рисунок 3.14 – Изменение среднего размера частиц по мере добавления АД

В реальном ВМР при единичной (стехиометрической) дозе АД размер частиц заметно больше, чем в модельном растворе. Объяснить это обстоятельство можно своеобразным эффектом "высаливания", связанным с уменьшением воды в гидратных поверхностных слоях зародышей кристаллизации и растущих коллоидных частиц в присутствии большого количества спирта.

Молекулы метанола сильно полярны и гидратируются водой, отнимая ее из гидратных слоев частиц и способствуя их объединению, то есть увеличению размера.

3.2 Мембранное концентрирование

По результатам определения среднего размера частиц в реальном ВМР и в модельных растворах (2–8 мкм) было решено использовать мембраны микрофильтрационного класса. К сожалению, метод DLC не позволяет установить распределение частиц по размеру, но естественно предположить, что в модифицированных коллоидных смесях встречаются частицы и субмикронного размера, то есть до 1,0. По этой причине для испытаний решено использовать

стандартные стерилизующие мембраны со средним размером 0,45 мкм, а также с порами 0,80 мкм, которые, в случае удовлетворительной очистки, имеют существенно большую проницаемость.

3.2.1 Выбор мембран

Выбор материала и типа мембран определялся следующими обстоятельствами:

1- рабочие смеси, поступающие на разделение, имеют $pH > 10$. Материал мембран должен быть химически стойким, сильно гидрофильным. Наилучшим является керамика;

2- межмембранные каналы должны быть свободными от сеток, турбулизаторов, вставок, не иметь местных сопротивлений в виде сужений, поворотов потока, а также обеспечить минимальное гидравлическое сопротивление потоку. Лучшими являются трубчатые мембранные элементы.

Таблица 3.4 – Характеристики микрофльтрационных керамических мембран

Параметр	МА1	МА2
Диаметр пор, мкм	0,8	0,45
Наружный диаметр, мм	10±0,2	10±0,2
Число каналов	1	1
Эквивалентный диаметр каналов, мм	6,0±0,15	6,0±0,15
Длина, мм	800±1,0	800±1,0
Площадь, м ²	~0,015	~0,015
Материал мембраны подложка селективный слой	оксид алюминия карбид кремния нитевидной формы	оксид алюминия карбид кремния нитевидной формы
Расположение селективного слоя	Внутри канала	Внутри канала
Допустимое рабочее давление, ат	8,0	8,0
Удельная производительность по дистиллированной воде при $p = 3$ ат, л/м ² . час	385	304

Для испытаний были выбраны серийные керамические мембраны производства компании ООО "Керамикфилтр", г. Москва. В таблице 3.4 представлены паспортные характеристики мембран.

3.2.2 Определение оптимальных гидродинамических параметров мембранного разделения модифицированного ВМР

Перед подачей в мембранную установку полученная дисперсия дополнительно выдерживалась при перемешивании в течение 30 минут. Исходная жесткость ВМР была равна 681 мг-экв/л. Оптическая плотность модифицированного ВМР составляла 0,910; рН модифицированного ВМР – 11,15. Концентрация твердой фазы после добавления реагента составляла 61,36 г/л.

Методика эксперимента включала следующие этапы:

- в ёмкость заливали известный объём исходной дисперсии и включали циркуляционный насос для прокачки через контур «ёмкость – мембранные аппараты – ёмкость». Отбор пермеата не проводился при отсутствии движущей силы процесса разделения;
- создавалась движущая сила, начинался отбор пермеата, который, вместе с концентратом, возвращался обратно в ёмкость;
- по достижении устойчивого режима работы поток пермеата переключался и отводился в сборную ёмкость;
- измерялась производительность установки по пермеату, рассчитывалась удельная производительность мембран в период накопления пробы. В пробах пермеата контролировалась оптическая плотность для проверки на проскок частиц твердой фазы. Фиксировались температура дисперсии и расход циркуляционного насоса[94].

Пермеат мембранной установки представляет собой умягченный ВМР. Для оценки эффективности умягчения проводилось измерение остаточной жесткости пермеата. На рисунке 3.15 показана эффективность умягчения ВМР на мембране со средним размером пор 0,8мкм.

Эта зависимость позволяет ограничить экспериментальные исследования, исключив из них мембрану 0,45 мкм, поскольку необходимая остаточная жесткость достигается на мембране с большей удельной производительностью.

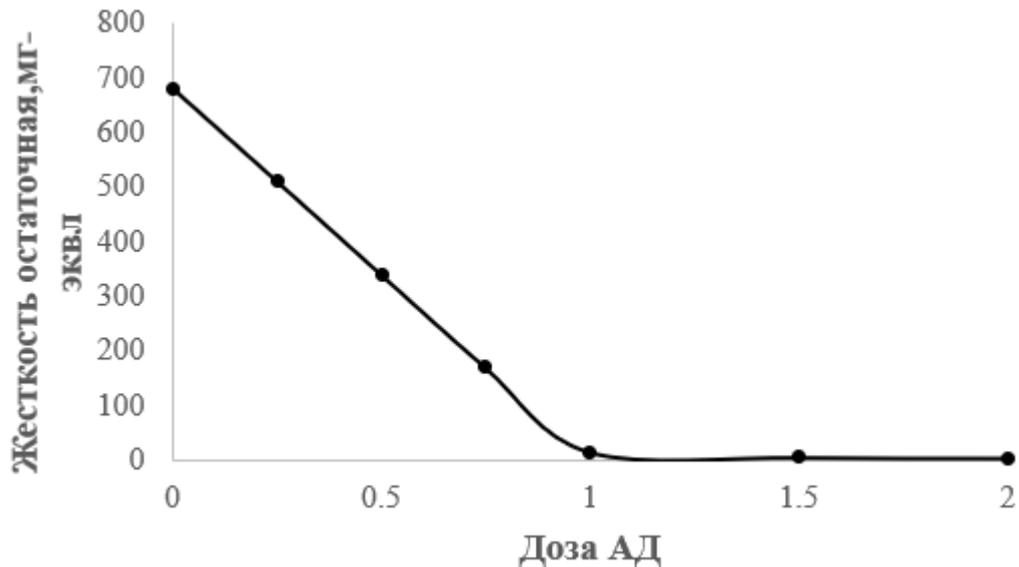


Рисунок 3.15 – Изменение остаточной жесткости пермеата при разделении модифицированного ВМР с различной дозировкой АД

Влияние давления

Давление является движущей силой фильтрации и следует различать:

- падение гидравлического давления вдоль модуля ($\Delta P = P_1 - P_2$). С увеличением скорости потока через модуль возрастает ΔP , что снижает эффект поляризации и закупорку пор мембраны, однако существуют ограничения, связанные с гидравлическим сопротивлением и стоимостью насосов, обеспечивающих высокоскоростные потоки и высокое давление;
- трансмембранное давление (ΔP_t) – перепад давления между мембранными сторонами ретентата и пермеата.

Эффективность мембранной системы оценивается через удельную производительность мембраны, которая зависит от ТМД и выражается в л/м²·ч.

$$\Delta P_T = \frac{P_1 + P_2}{2} - P_3 \quad (31)$$

Трансмембранное давление (ТМД), определяющее силу, обеспечивающую перенос фильтрата через мембрану, максимизируется на входе в модуль и минимизируется на выходе. Поскольку снижение ТМД линейное, определяется среднее ТМД. Перепад гидравлического давления и профиль ТМД показаны на рисунке 3.16[121].

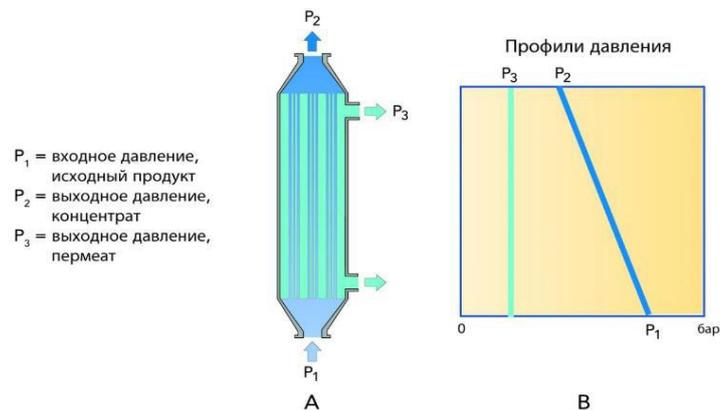
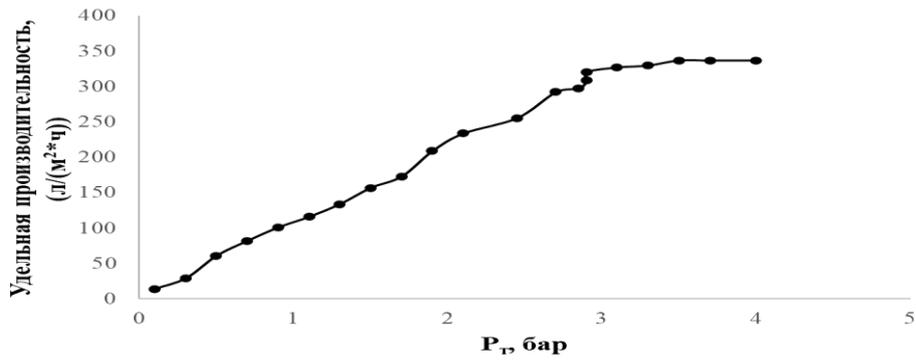


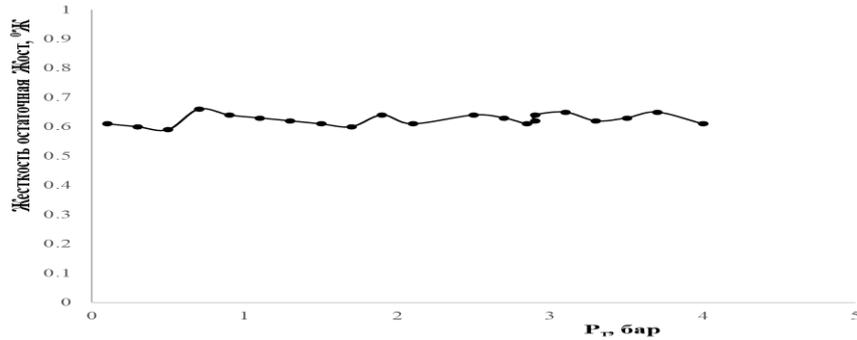
Рисунок 3.16 – Изменения гидравлического и трансмембранного давлений на мембране

Для исследования влияния рабочего давления на процесс микрофльтрационного отделения осадка фосфатов солей жесткости из модифицированного ВМР была проведена серия экспериментов в тангенциальном режиме в диапазоне трансмембранного давления 0,1–4,0 бар.

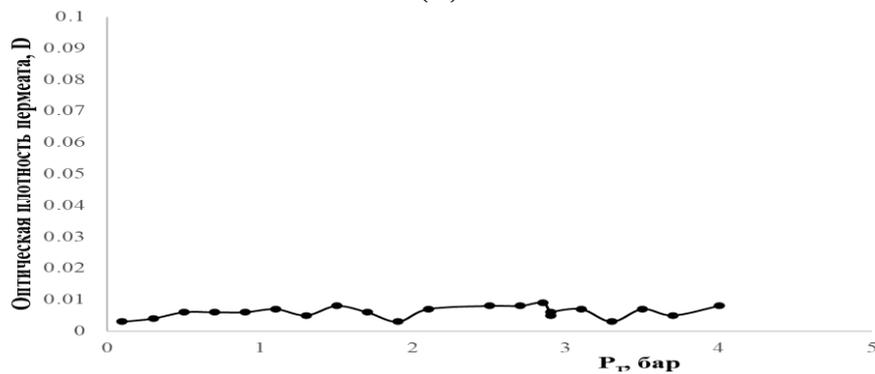
Температура в процессе эксперимента поддерживалась постоянной и равной 23 ± 2 °С. Полученные зависимости основных параметров микрофльтрационного разделения от трансмембранного давления представлены на рисунке 3.17.



(а)



(б)



(в)

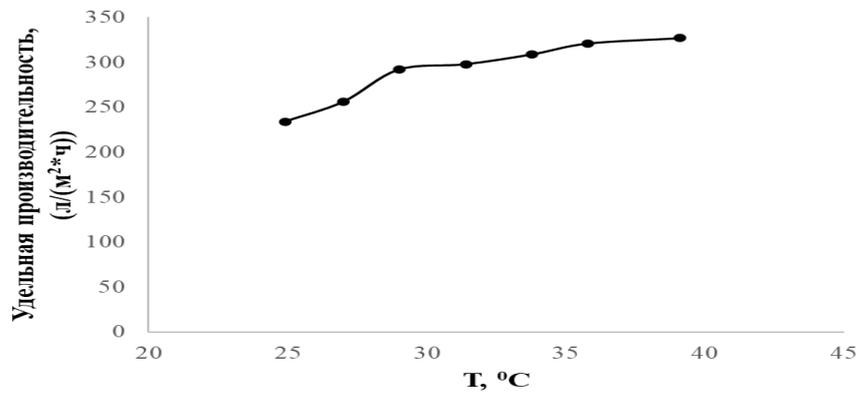
Рисунок 3.17 – Зависимость основных параметров процесса микрофльтрации модифицированного ВМР от трансмембранного давления

С увеличением трансмембранного давления удельная производительность мембраны увеличивается и постепенно выходит на плато при значении $P_T \approx 3,0$ бар. Можно сделать вывод, что достигать больших значений трансмембранного давления в процессе очистки ВМР нет необходимости.

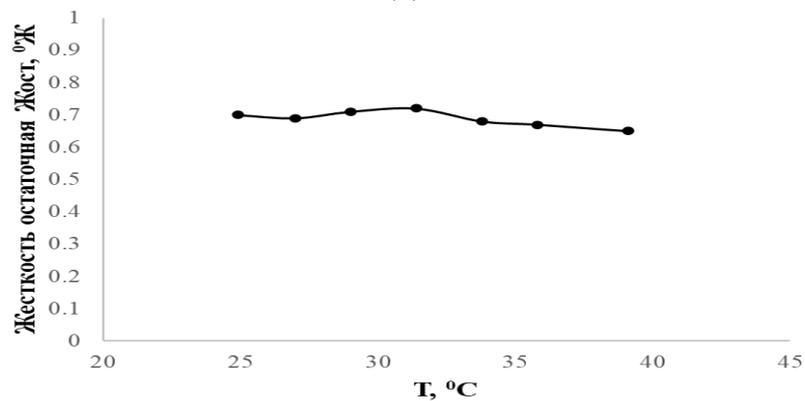
Остаточная жесткость оставалась постоянной и составляла $0,65 \pm 0,1$ мг-экв/л, то есть удалось достичь снижения жесткости более чем на 99,9%. Оптическая плотность пермеата оставалась на уровне оптической плотности дистиллированной воды $0,009 \pm 0,002$. Значение рН пермеата составляло в среднем $10,5 \pm 0,1$.

Влияние температуры

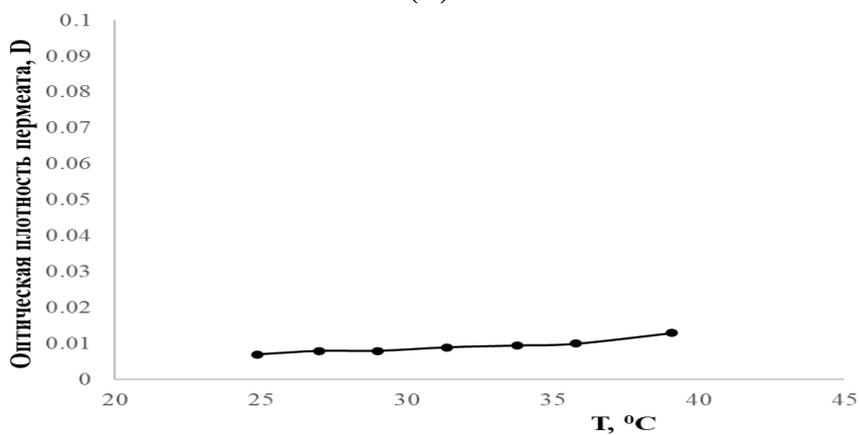
Для исследования влияния температуры разделяемого ВМР на процесс микрофльтрационного отделения осадка фосфатов солей жесткости была проведена серия экспериментов в диапазоне рабочих температур от 25 до 40 °С.



(а)



(б)



(в)

Рисунок 3.18 – Зависимость основных параметров процесса микрофльтрации модифицированного ВМР от рабочей температуры

На рисунке 3.18 видно, что в процессе эксперимента удельная производительность повышалась с ростом температуры исходной смеси. Остаточная жесткость в исследуемом диапазоне температур оставалась постоянной и составляла $0,65 \pm 0,1$ мг-экв/л, то есть удалось достичь снижения жесткости более чем на 99,9%. Оптическая плотность пермеата с ростом температуры незначительно выросла, но оставалась на уровне оптической плотности дистиллированной воды $0,009 \pm 0,002$. Значение рН пермеата составляло в среднем $10,5 \pm 0,1$.

Влияние скорости прокачивания

Величина выходного давления P_2 зависит от скорости течения жидкости в мембранном канале. Эта скорость, в свою очередь, должна быть достаточной для предотвращения закупоривания пор мембраны и снижения ее проницаемости. Оптимальную скорость в экспериментах с ВМР определяли следующим образом:

- 1- с помощью частотного преобразователя изменяли расход дисперсии ВМР через мембранные аппараты с тем, чтобы линейная скорость жидкости внутри мембранного канала менялась в пределах 0,5–2,0 м/сек;
- 2- давление P_1 во всех экспериментах фиксировали на уровне 2,5 ат. Пермеат и концентрат циркулировали по системе с возвратом в емкость 1;
- 3- при каждом расходе система выдерживалась в течение 1 часа, после чего измерялась удельная производительность мембраны по показанию ротаметра. Далее показания ротаметра пересчитывались в размерность л/м²ч;
- 4- по результатам строили график зависимости удельной производительности мембраны от величины линейной скорости жидкости вдоль мембраны (рисунок 3.19).

Такие же зависимости были построены для модельных растворов с различным содержанием частиц твердой фазы (рисунок 3.19).

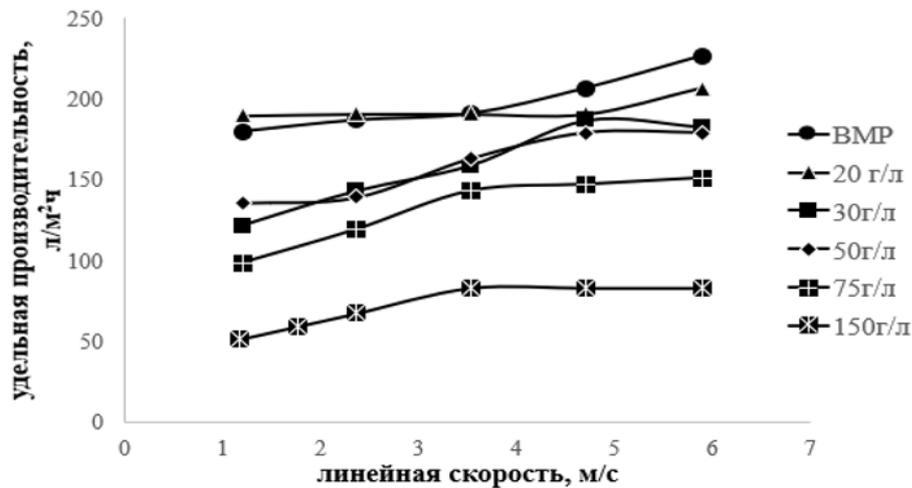


Рисунок 3.19 – Изменение удельной производительности мембран в зависимости от линейной скорости течения ($P_1=2,5$ ат)

3.2.3 Мембранное концентрирование золя

Основной задачей мембранной стадии технологического процесса умягчения ВМР является максимально возможное концентрирование коллоидной системы. Концентрирование модифицированного ВМР проводилось на экспериментальной установке в циркуляционном режиме. Таким образом, концентрат ассоциата АД-ЦК локализовался в баланс-танке. На рисунке 3.20 представлены изменения удельной производительности мембран по пермеату от концентрации ассоциата. Концентрирование проводилось из двух одинаковых объемов модифицированного ВМР.

Видно, что падение проницаемости мембраны значительное, что отрицательно повлияет на экономику процесса. Возникла необходимость выяснения причин падения и разработки предложений по снижению этого эффекта.

Можно предположить, что проточная микрофльтрация - это эффективный метод выделения мелких частиц из жидких систем во многих промышленных процессах, а не только для решения задачи умягчения воды. Главная проблема процесса - поляризационные явления в поверхностном примембранном слое, в случае твердофазных задерживаемых частиц - флулинга. Различные модели поляризационных явлений в основном описывают концентрационную и гелевую

поляризацию, для микрофльтрации — это накопление белков, других макромолекул, микроорганизмов.

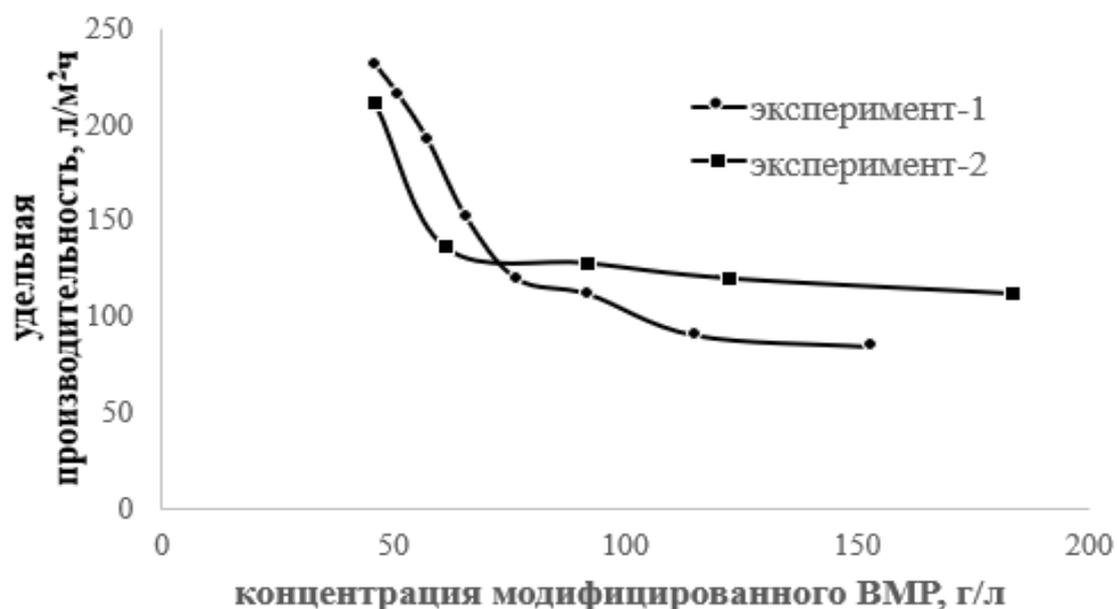


Рисунок 3.20 – Изменение удельной производительности мембран в двух опытах концентрирования коллоидной системы - модифицированного ВМР

В любом случае для достижения адекватного описания явления необходимы экспериментальные данные, из которых можно извлечь такие параметры, как коэффициенты диффузии, пристеночная концентрация частиц, количественные оценки адгезии и другие параметры.

Мы в своей работе предприняли попытку не строить математические модели поляризационного флуинга, а создать качественную картину сил, действующих на частицу вблизи пористой поверхности, попытаться приблизительно оценить вклады этих сил в поведение частиц и предложить способы воздействия на эти силы для достижения максимально возможной конверсии метанола из ВМР. Из балансовых соотношений величина конверсии прямо пропорциональна степени концентрирования зольных частиц в процессе мембранного разделения.

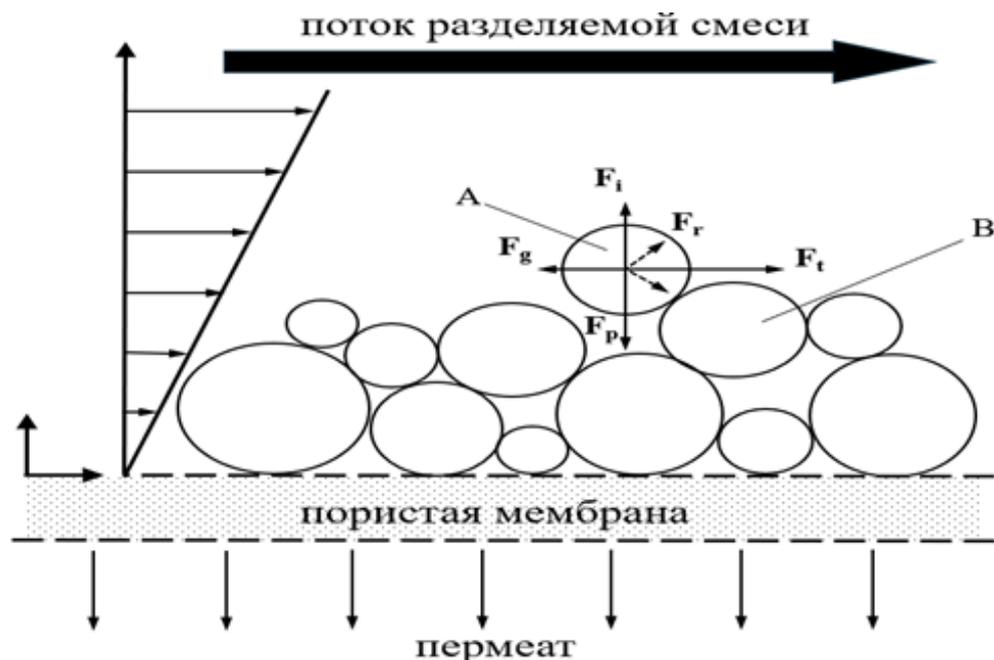


Рисунок 3.21 – Баланс сил, действующих на единичную частицу в процессе стационарной проточной микрофльтрации

В своих рассуждениях мы исходим из факта, что частицы золь неоднородны по размеру, не находятся в застойных зонах канала и не участвуют в каких-либо химических взаимодействиях между собой и с материалом мембраны, то есть этап индукции завершен и коллоидная система стабильна. Рассмотрим состояние системы в условиях стационарного процесса в канале трубчатого мембранного элемента (рисунок 3.21).

Частица В находится в поляризации слое флулинга и движется вместе с ним с некоторой скоростью, зависящей от шероховатости поверхности мембраны, геометрической формы частиц в слое флулинга, то есть независимых от технолога параметров.

Частица А, приблизившаяся к поверхностному слою, испытывает действие следующих сил: F_t - сдвигающая сила потока разделяемой смеси, создаваемая подающим насосом; F_p - прижимающая сила потока пермеата, пропорциональная действующему трансмембранному давлению; F_g - сила трения, возникающая при относительном движении и взаимодействии частиц; F_i - сила отталкивания от

поверхностного слоя за счет взаимодействия с другими частицами, поверхностью мембраны и концентрационного градиента диффузии в ядро потока.

Результирующая сила F_r , в зависимости от абсолютных значений составляющих сил, может быть направлена преимущественно к поверхности мембраны, и тогда явление флуидинга будет определять весь процесс.

Но она может быть и преимущественно направлена в ядро потока, то есть к оси мембранного элемента, и тогда блокирования мембраны не произойдет. Для достижения такого результата необходимо увеличить силу отталкивания F_i и сдвигающую силу F_t .

Проведем анализ действующих на частицу сил. В силу геометрии внутреннего канала режим движения потока исходной смеси будет ламинарным. Если максимальная скорость потока по оси канала - V_0 , то распределение скоростей по радиусу свободного канала можно выразить уравнением:

$$V_y \approx 6 V_0 \left[\left(\frac{y}{r} \right) - \left(\frac{y}{r} \right)^2 \right] \quad (32)$$

где y - расстояние до поверхности мембраны, r - радиус канала.

При наличии поляризационного слоя флуидинга толщиной h скорость на поверхности этого слоя будет [13]:

$$V_h \approx 6 V_0 \frac{r}{(r-h)^2} \quad (33)$$

Сдвигающую силу F_t можно оценить по уравнению Стокса [6]:

$$F_t \approx \frac{3}{4} \pi d_c^2 \mu V_h \quad (34)$$

где d_c - эффективный диаметр частицы, μ - вязкость жидкости.

Таким образом, чем больше размер частиц и чем больше скорость потока, тем больше шансов увлечь частицу и вывести ее с потоком концентрата.

Но удерживать частицу на мембране будет прижимающая сила F_p , пропорциональная проницаемости мембраны ε [34]:

$$F_p \approx 3 \pi d_c^2 \mu \varepsilon \quad (35)$$

Отсюда следует, что прижимающая сила в большей степени зависит от размера частицы, чем сдвигающая сила, поэтому предпочтительны частицы малого размера.

Силы отталкивания F_i имеют общую природу - электростатическое взаимодействие. Оценивать их можно, основываясь на известной теории ДЛВО. Количественный расчет, естественно, невозможен. Но руководствуясь общими представлениями, можно утверждать, что все частицы, как и поверхность мембраны, имеют в водном растворе одинаковый отрицательный заряд, и усиление этого заряда будет благотворно сказываться на ходе процесса микрофльтрации. Все частицы А, сближающиеся в результате вслучайных перемещении в потоке с частицами поляризационного слоя флуинга, будут снова возвращаться в поток, а частицы В в слое будут разрыхляться и постепенно сметаться потоком.

Силы трения F_g обусловлены силами Ван-дер Ваальса и являются силами притяжения, но проявляются только на малых расстояниях между частицами.

Проведенный анализ виртуальной модели стадии мембранного разделения зелей позволил сформулировать полезные для процесса возможные воздействия на параметры его проведения. Задачей мембраной стадии метода РМР является максимальное концентрирование частиц твердой фазы или соответствующая этому максимальная конверсия умягченного ВМР. Промышленный процесс будет протекать в непрерывном режиме, поэтому нельзя допустить заметного блокирования мембран слоем флуинга.

Выработанные рекомендации:

1. Уменьшение размера частиц. Чем меньше частица, тем меньше прижимающая сила, тем меньше силы сцепления Ван-дер-Ваальса и силы трения, тем больше

отталкивающая электростатическая сила. Но в любом случае размер частиц должен быть больше размера пор мембраны.

2. Увеличение скорости протока жидкости вдоль мембраны. Чем больше скорость, тем больше сдвигающая сила и для свободных частиц, и для накопленных в слое фоулинга.

3. Увеличение заряда частиц. Это повышает силы отталкивания для свободных частиц при их приближении к слою фоулинга, а также разрыхляет сам слой фоулинга.

4. Придание заряда поверхности мембраны. Это увеличивает действие сил отталкивания.

В процессе концентрирования модифицированного ВМР контроль размера частиц осуществлялся косвенно через оптическую плотность. Снижение размеров крупных частиц связано с механическим воздействием циркуляционного насоса, разрушающего частицы твердой фазы из-за отсутствия жёсткой кристаллической структуры в зародышах. Длительная циркуляция усиливает диспергирование, что предотвращает образование крупных хлопьев и их осаждение на мембранах, являясь положительным фактором мембранного концентрирования. Параллельно с концентрированием проводилось измерение вязкости модифицированного ВМР на ротационном вискозиметре. (см рисунок 3.22)

Вязкость суспензии модифицированного ВМР зависит от многих факторов: температуры, степени дисперсности, объемной доли дисперсной фазы и др. В нашем случае при поддержании постоянной температуры процесса вязкость суспензии будет зависеть прежде всего от объемной доли дисперсной фазы.

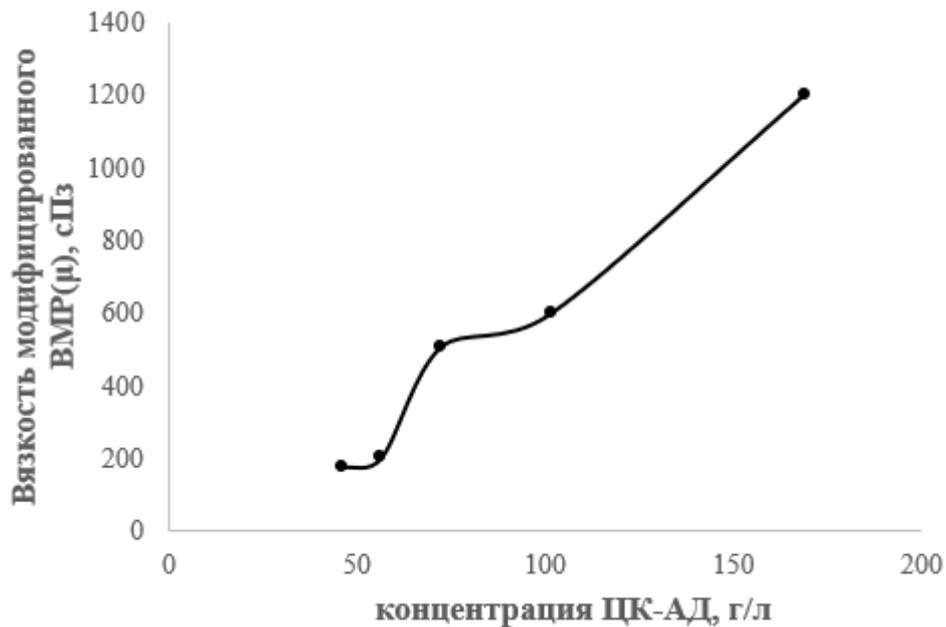


Рисунок 3.22 – Изменение вязкости модифицированного ВМР по мере его концентрирования

Коэффициент динамической вязкости жидкости разбавленных суспензий μ_c при концентрации твердой фазы свыше 10% об может быть рассчитан по формуле:

$$\mu_c = \mu_{ж} \frac{0,59}{(0,77-\varphi)^2} \quad (36)$$

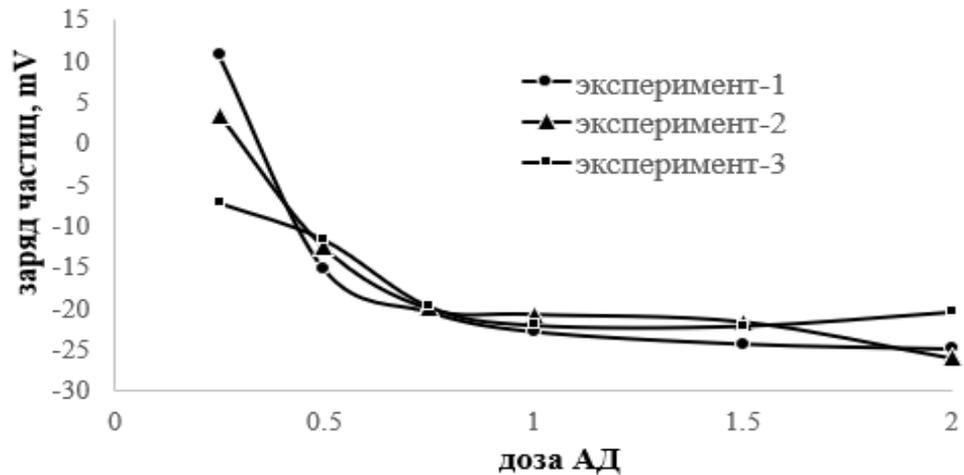
где $\mu_{ж}$ – коэффициент динамической вязкости чистой жидкости,

φ – объемная доля твердой фазы в суспензии.

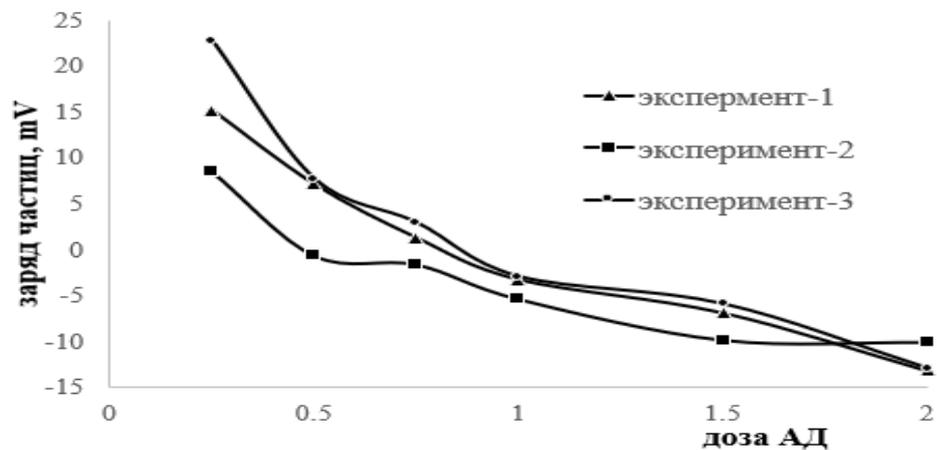
Вязкость водно-метанольных смесей несколько выше, чем вязкость чистой воды. В любом случае она падает с повышением температуры. Снижение удельной производительности мембран в ходе концентрирования логично связать также и с ростом вязкости разделяемой смеси.

3.2.4 Заряд частиц и воздействие ИК -облучения

Согласно теории ДЛВО и гипотезе Дж. Поллака твердые частицы в воде несут на себе электрический заряд, который можно измерить прибором динамического рассеяния света (DLS). Результаты таких измерений представлены на рисунке 3.23.



(а)



(б)

Рисунок 3.23 – Изменение заряда частиц по мере добавления АД в модельный раствор (а) и в ВМР (б) в трех сериях экспериментов

Установлено, что присутствие метанола (основное отличие в составах модельного раствора и ВМР) снижает величину отрицательного заряда частиц в полностью модифицированных растворах. Исходя из баланса сил, действующих на частицу в канале мембранного элемента, это обстоятельство будет пропорционально снижать силу отталкивания, способствующую радиальному перемещению частиц от стенки к оси канала и деполяризации концентрационного пограничного слоя.

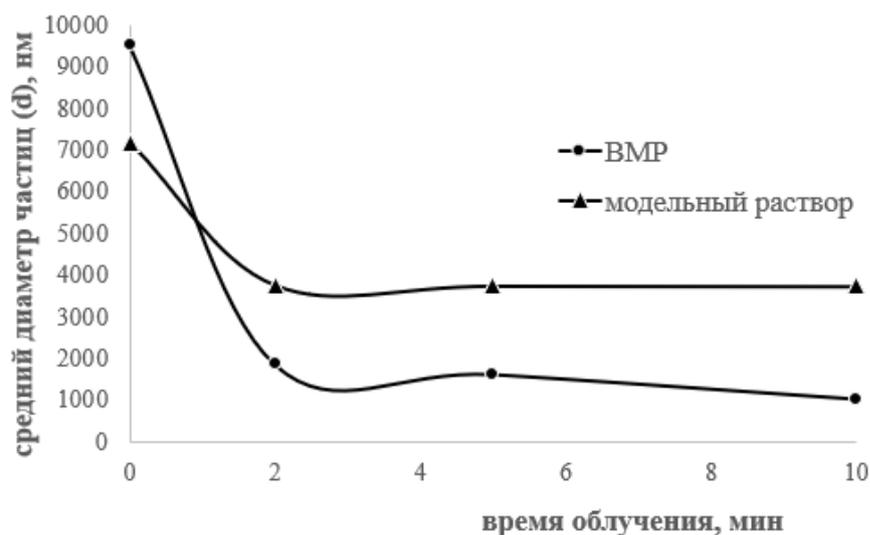


Рисунок 3.24 – Зависимость размера частиц от времени облучения

Эксперименты по ИК -облучению проводились на основе гипотезы Дж. Поллака [122], объясняющей возникновение и рост электрического заряда на поверхности твердых гидрофильных частиц при ИК-облучении гетерогенной смеси. Согласно гипотезе, заряд возникает в слое связанной воды вблизи поверхности за счет диссоциации молекул воды.

Не пытаясь подтвердить или опровергнуть гипотезу, мы провели серию экспериментов по обнаружению влияния ИК-облучения на модельном растворе и на ВМР. Облучение проводили ИК-лампой с керамическим направленным излучателем мощностью 200 Вт, размещенной над реакционной емкостью с объемом жидкой смеси – 500 мл. Облучение начинали одновременно с введением стехиометрического количества АД. После облучения измеряли температуру модифицированного раствора, размер частиц и заряд частиц. На рис.3.24 показано, как менялся размер частиц в модельном растворе и в ВМР при разном времени облучения и при единичной дозе АД. (стехиометрической).

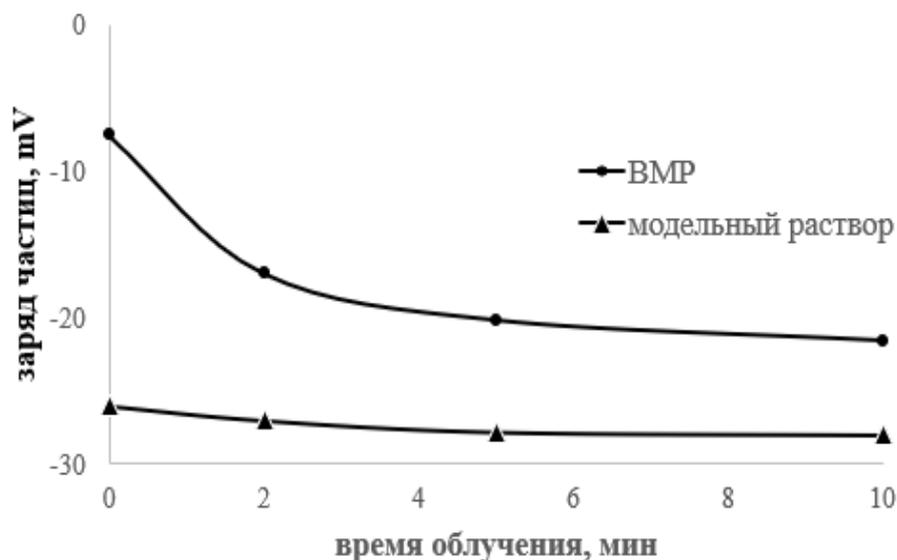


Рисунок 3.25 – Зависимость заряда частиц от времени облучения

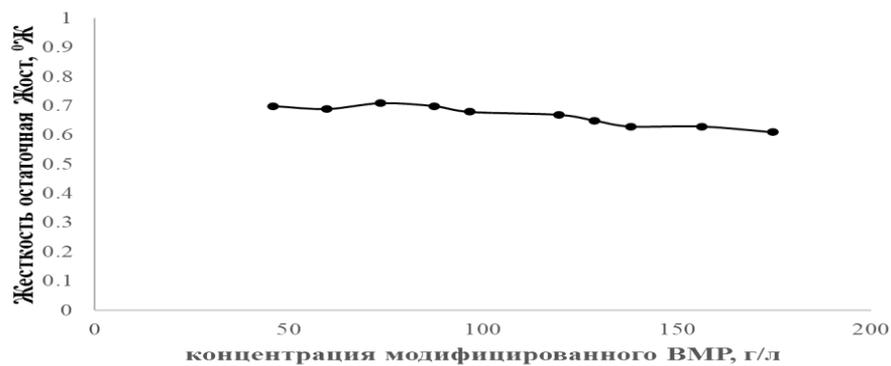
Рис.3.25 демонстрирует такую же зависимость заряда частиц: в модельном растворе эффект ИК-облучения практически незаметен, в ВМР величина заряда частицы почти удвоилось, хотя и остается меньше, чем в модельном.

Физико-химические причины этих изменений сформулировать не удалось, стоит только отметить, что за 4–5 минут облучения температура растворов повышалась на 2–3 °С и этот параметр причиной быть не может. Если следовать гипотезе Дж. Поллака, то надо признать, что ИК-облучение усиливает диссоциацию воды в гидратном слое вокруг частицы, приводя в результате к увеличению заряда частицы. Эффект этот обратим, поэтому ИК-облучение необходимо для поддержания заряда.

С учетом этих обстоятельств было проведено концентрирование модифицированного ВМР на мембранной установке, в исходной емкости которой был установлен ИК-излучатель. Облучение проводилось непрерывно в течение всего эксперимента при поддержании линейной скорости раствора в мембранном элементе 2,0 м/сек, давления 2,5 ат. Результаты концентрирования - на рисунке 3.26.



(а)



(б)

Рисунок 3.26 – Зависимость основных параметров процесса микрофльтрации модифицированного ВМР от степени концентрирования

В итоге было достигнуто конечное содержание фосфатных солей жесткости в концентрате модифицированного ВМР 400 г/л, при этом в ходе всего эксперимента остаточная жесткость оставалась постоянно низкой. Температура циркулирующего в установке раствора в итоге поднялась до 45 °С.

Неподвижный слой флулинга из задерживаемых частиц на мембране в условиях эксперимента не образовывался. Чтобы убедиться в этом, был поставлен длительный эксперимент многократного концентрирования исходного модифицированного ВМР, по следующей методике:

- 1- проводилось концентрирование до содержания частиц - 250 г/л со сбором пермеата в емкости продукта;
- 2- после достижения заданной концентрации, что определялось по объему отобранного пермеата, весь пермеат возвращался в исходную емкость, что полностью восстанавливало исходный модифицированный ВМР;

- 3- каких-либо регенерационных мероприятий с мембранами не проводилось, установка не останавливалась;
- 4- концентрирование повторялось до того же состояния. Постоянно фиксировалась проницаемость мембраны и поддерживалась температура раствора на уровне 45°С;
- 5- было проведено 4 цикла концентрирования с постоянно включенным ИК-облучателем.

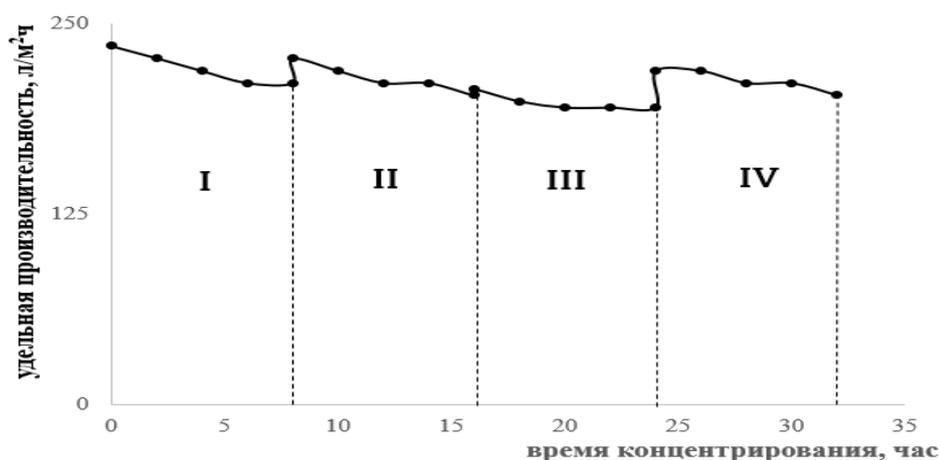


Рисунок 3.27 – Измерение удельной производительности мембраны в ходе циклического концентрирования ВМР

Результаты ресурсного эксперимента представлены на рисунке 3.27. Тот факт, что проницаемость мембраны практически восстанавливалась до начального уровня при разбавлениях концентрата, косвенно свидетельствует об отсутствии слоя осадка на мембране.

3.3 Разработка технологической схемы умягчения ВМР

3.3.1. Общие сведения о предлагаемой технологии умягчения ВМР

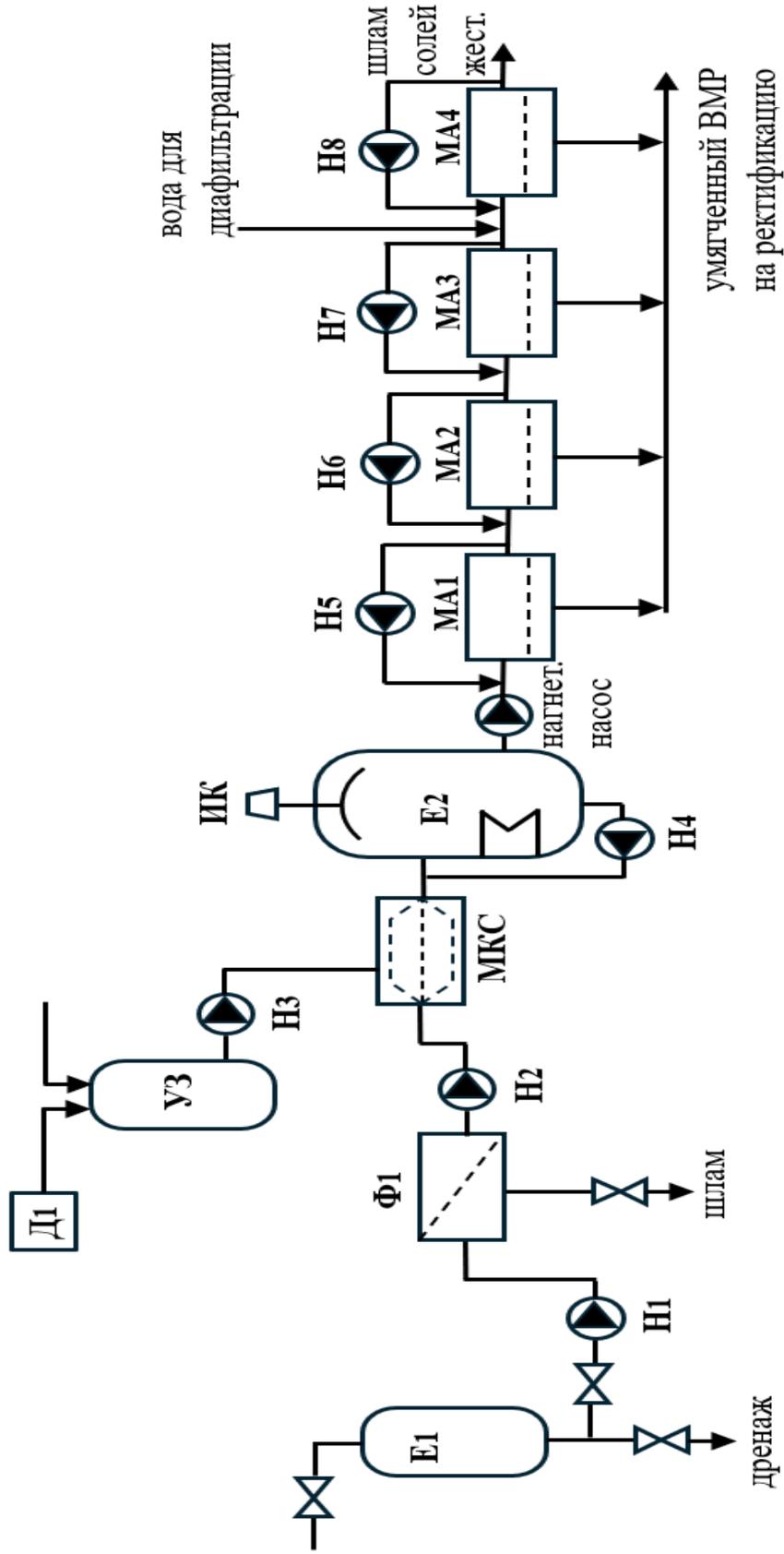
На газовых промыслах применяется метанол для борьбы с гидратообразованием в скважинах. Закаченный в скважины метанол в дальнейшем выделяется из газа в виде водо-метанольной смеси ВМР. Концентрация метанола в ВМР составляет 20–40% масс. Для возврата метанола в технологический цикл применяется его регенерация на установках регенерации метанола УРМ. Эти установки представляют собой ректификационные колонны, работающие при атмосферном давлении.

Однако вследствие того, что пластовые воды характеризуются высоким содержанием солей жесткости, при регенерации на УРМ происходят процессы отложения солей (накипь), что существенно осложняет процесс регенерации ВМР. В случае с Ковыктинским ГКМ содержание солей в пластовых водах превышает обычный уровень в несколько десятков раз, вследствие чего ожидается высокая интенсивность солеотложений на УРМ, вплоть до полной остановки установки.



Рисунка – 3.28. Принцип реализации РМР-метода

Разработан реагентно-мембранный метод выделения солей мембранным способом. Перед УРМ устанавливается мембранная установка, которая умягчает ВМР. Закончена стадия лабораторных испытаний, которая показала эффективность способа. Принцип метода показан на рис.3.28. Технологическая схема промышленной установка должна быть непрерывного действия, значит, в нее надо постоянно вводить необходимой расход раствора АД и получать модифицированный ВМР, который далее подвергается ступенчатому разделению в блоке мембранной фильтрации. Основные задачи установки : 1- получить умягченный ВМР с минимальными потерями метанола; 2-получить максимально концентрированный поток отвержденных солей жесткости; 3- обеспечить постоянно высокую проницаемость мембран; 4-предусмотреть варианты утилизации концентрата.Для достижения этих целей были проведены некоторые дополнительные эксперименты. Результаты их представлены ниже по блокам предлагаемой технологической схемы. Принципиальная технологическая схема представлена на рисунке 3.29.



Рисунка 3.29 – Функциональная блок-схема умягчения ВМР мембранно-реагентным методом

3.3.2 Блок подготовки сырья

Исходный ВМР после газожидкостного сепаратора в непрерывном режиме поступает на установку через буферную емкость Е1. Насос Н1 с регулируемым расходом подает ВМР на фильтр грубой очистки Ф1 для удаления из раствора возможных механических загрязнений, из скважины.

Отфильтрованный ВМР насосом Н2 подается в мембранный контактор-смеситель МКС, где в него с гарантированным точным расходом вводится раствор АД. Насос-дозатор Н3 забирает раствор АД из аппарата У 3, в котором происходит растворение сухой соли тринатрийфосфата в умягченном и освобожденном от метанола кубовом остатке ректификации, подаваемом с конца схемы. Аппарат У3 снабжен ультразвуковым кавитатором, который кардинально сокращает время растворения АД.

Раствор АД готовится в аппарате У3 с постоянной концентрацией и дозирование его автоматически поддерживается насосом Н3 в зависимости от расхода осветленного ВМР.

Для фазового перевода ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} необходимы ионы PO_4^{3-} . Они вводятся в ВМР в виде соли Na_3PO_4 и ее соединение с водой приводит к образованию щелочи NaOH :



Нейтрализовать образующуюся щелочь можно фосфорной кислотой H_3PO_4 , которая заменит часть соли тринатрийфосфата. Расчет по уравнениям буферности растворов кислот и солей дал следующий результат: среда ВМР будет нейтральной, если соотношение мольных концентраций кислоты и соли будет 1.18. Таким образом, 54% ионов PO_4^{3-} должны поступать с кислотой, 46% - с солью. В массовом выражении, учитывая кристаллогидратную природу соли ($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) 42% должно приходиться на сухую кислоту, 58% на сухую соль.

Эксперимент показал, что растворение такого смешанного реагента в воде не приводит к заметным отклонениям pH раствора от нейтрального значения.

Химическая модификация ВМР происходит в аппарате МКС, общий вид которой представлен на рисунке 3.30.

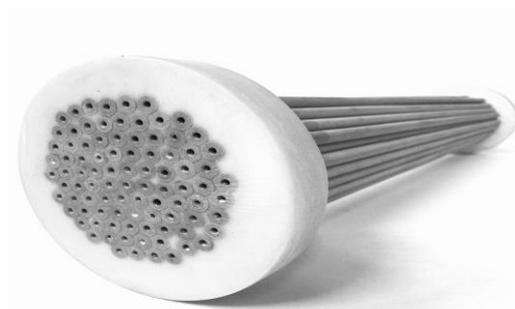


Рисунок 3.30 – Мембранный модуль аппарата МКС

Предложение проводить химическую модификацию ВМР в аппарате МКС основано на следующих предпосылках.

Скорость химической реакции, измеряемая изменением концентрации или реагента, или продукта в единицу времени, естественно, зависит от интенсивности столкновений реагирующих частиц. Эти столкновения есть результат беспорядочного, хаотичного движения частиц реагентов в дисперсионной среде.

Косвенным параметром, характеризующим активность жизни частиц реагентов, является коэффициент диффузии. В жидкостях он очень мал.

Решает проблему конвекция, то есть интенсивное перемешивание реакционной среды. Чем больше энергии вносится в реактор через перемешивающее устройство, тем выше наблюдаемая скорость реакции.

Какие функции выполняет перемешивающее устройство (мешалка, циркуляционный насос, эжектор, встряхиватель и др.)? Во-первых, диспергирование реагента, во-вторых, его распределение по реакционному объему, в-третьих, интенсификация его переноса через дисперсионную среду (среду растворителя) к месту встречи с частицами второго реагента.

Все три функции выполняет мембранный контактор с пористой мембраной. Для исключения застойных зон в потоке принимающей фазы, т.е. в реакционном объеме, оптимальной конструкцией будет капиллярный аппарат, в межтрубном пространстве которого находится раствор дозируемого реагента. Диспергирование и распределение его осуществляется без ввода дополнительной энергии, расход дозируемого вещества легко рассчитывается по стехиометрическому уравнению реакции, по заданному расходу принимающей фазы и концентрации реагента в ней.

В емкости Е2 завершается процесс модификации ВМР путем его выдерживания под ИК-облучением и при интенсивном перемешивании с помощью циркуляционного насоса Н4. Продолжительность выдерживания раствора для полного завершения модификации регулируется уровнем жидкости в емкости. С помощью встроенного теплообменника достигается оптимальная температура жидкости.

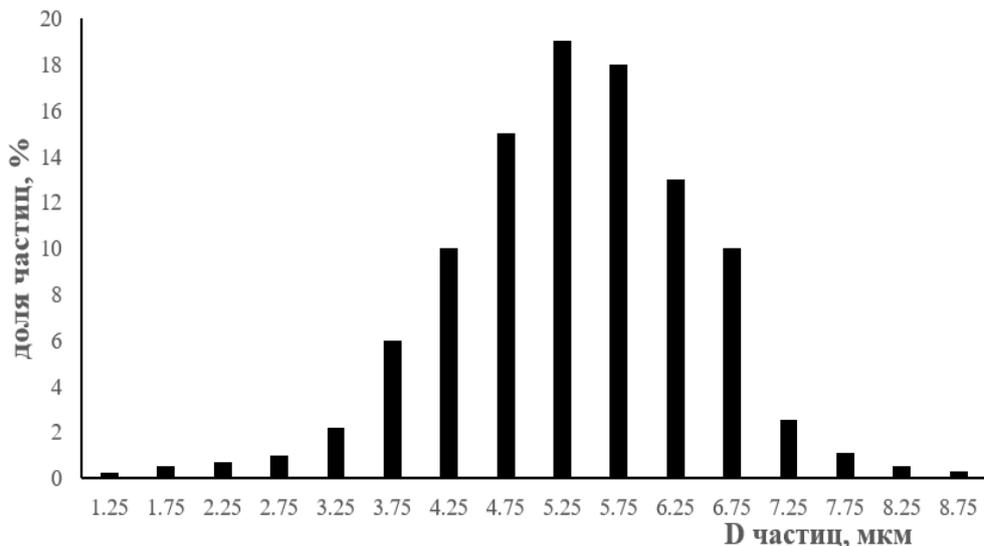


Рисунок – 3.31 Диаграмма распределения частиц осажденных солей жесткости модифицированного ВМР по размерам

Все этапы модификации были испытаны на лабораторной установке. На полученном образце ВМР после завершения модификации были проведены микроскопические исследования системы, результаты которого представлены на рисунке 3.31.

Основываясь на данных о среднем размере частиц полученной суспензии модифицированного ВМР 4–7 мкм, можно сделать вывод, что для эффективного 100% задержания частиц фосфатов солей жесткости достаточным будет применение мембран микрофльтрационного класса, со средним размером пор 0,5–1,0 мкм[123].

3.3.3 Блок мембранной фильтрации

Концентрирование коллоидной фракции будет происходить в циркуляционном, но в транзитном режиме, то есть без возврата концентрируемой системы в исходную емкость, как это проводилось в лабораторной установке. Концентрирование проводится ступенчато на мембранных аппаратах МА 1, МА2 и МА3, с локальной циркуляцией обрабатываемой смеси на каждом мембранном аппарате, для чего предназначены циркуляционные насосы Н5, Н6 и Н7 (рисунок 3.29).

Каждый циркуляционный насос обеспечивает необходимую линейную скорость потока над мембраной и поддерживает оптимальное рабочее давление.



Рисунок – 3.32 Мембранный аппарат на базе керамических трубчатых элементов

Основным элементом установки являются мембранные аппараты (рисунок 3.32). Аппарат представляет собой корпус, внутри которого установлены керамические мембранные элементы (МЭ) трубчатого типа[123].

К мембранам для умягчения ВМР не предъявляются какие-либо специальные и особые требования. Наоборот, селективный слой на мембранах должен обеспечить поры порядка 1.0 мкм, что существенно выше, чем необходимо для других случаев применения мембран. Требования по механической и химической стойкости тоже лежат в пределах стандартов.

По этой причине гарантированное обеспечение керамическими мембранами трубчатого типа с габаритными размерами $D_{нар}$ - 10мм, $d_{внутр}$ -6мм, L-800мм может обеспечить ООО «КЕРАМИКФИЛЬТР», где налажено их производство. Оно является единственным на территории РФ и обеспечивает керамическими мембранами несколько промышленных установок в отраслях: переработки молока, очистки сточных вод, атомной энергетики.

Корпуса мембранных аппаратов могут быть выполнены из нержавеющей стали или из пластмассы. Производительность аппаратов определяется площадью рабочей поверхности мембран в них, что может изменяться в соответствии с требованиями заказчиков.

Качество пермеата на всех ступенях концентрирования будет одинаково высоким, поскольку выбранные мембраны со средним размером пор 0.85 мкм обеспечивают практически полное задерживание зольных частиц солей жидкости.

Ввиду того, что начальная концентрация солей жесткости в ВМР высока, при введении осадителя образуется достаточно концентрированная суспензия, концентрирование которой с помощью микрофльтрации целесообразно проводить до значений 400 г/л по твердой фазе, то есть в 5-6 раза при данном солевом составе ВМР. Таким образом в концентрате остается большой объем целевого продукта - метанола.

Одним из способов извлечения метанола из концентрата является проведение процесса микрофльтрации в режиме диафльтрации. В случае умягчения ВМР диафльтрацию целесообразно проводить кубовым остатком стадии

ректификации, который не содержит метанола. Этот прием, конечно, увеличит объем ВМР, поступающий на ректификацию, но практически полностью предотвратит потери метанола. Кроме того, метанол будет отсутствовать в шламах солей жесткости, что упростит их утилизацию.

Таблица – 3.5 Ориентировочный материальный баланс реагентно-мембранного метода умягчения ВМР

Параметр	Единица измерения	Значение
Расход ВМР	м ³	1
Содержание ионов жесткости Са и Mg	кг/м ³	12,7
Содержание метанола в исходном ВМР	кг/м ³	245
рН модифицированного ВМР		5.08
Расход реагента(Na ₃ PO ₄) на связывание ионов жесткости	кг/м ³	194,4
Объем добавленной воды для растворения реагента	м ³	0,3
Концентрация твердой фазы в модифицированном ВМР	кг/м ³	46
Концентрация твердой фазы в концентрате	кг/ м ³	400
Объем добавленной воды на промывку концентрата	м ³	0,15
Объем промытого концентрата	м ³	0,15
Концентрация твердой фазы в промытом концентрате после диафильтрации	кг/ м ³	400
Объем умягченного ВМР	м ³	1,3
рН умягченного ВМР		10,5
Остаточная жесткости в умягченном ВМР	кг/м ³	0,2
Содержание метанола в умягченном ВМР	кг/м ³	189

Для диафильтрации в схеме предусмотрено 4-а ступень концентрирования, аналогичная первым трем ступеням. В качестве промывной воды предлагается использовать кубовый остаток ректификации, в котором отсутствует и метанол, и соли жесткости. Материальный баланс может быть составлен в расчете на 1м³ исходного ВМР (таблица 3.5).

Полный расчет энергетического баланса возможен только для установки умягчения с точной производительностью по исходному ВМР. В таблице 3.6

представлены предполагаемые энергетические параметры потоков, на основе которых будет проводиться энергетический расчет.

Таблица – 3.6 Параметры поток в установке для умягчения ВМР реагентно-мембранным методом

Параметр	Единица измерения	Значение
Температура исходного ВМР	°С	10-40
Давление после нагнетательного насоса	ат	3-4
Температура концентрата ВМР перед ступенью диафильтрация	°С	40-50
Температура промывной воды	°С	70-80
Температура концентрата на ступени диафильтрации	°С	50-60
Давление на ступени диафильтрации	ат	3-4
Температура фильтрата	°С	30-40
Давление фильтрата	ат	атмосферное

3.3.4 Разработка методики регенерации мембран для поддержания их проницаемости

Загрязнение мембран является основным недостатком процесса мембранного разделения. Во время эксплуатации на мембране могут образовываться различные нежелательные отложения. Для процесса микрофильтрации характерно образование неорганических загрязнений, коллоидных, микробных, органических, биологических загрязнений. В случае умягчения ВМР блокировка мембран возможна только мелкой фракцией частиц фосфатов Са и Mg. Регенерация возможна только растворами сильных и средних кислот путем заполнения ими всего гидравлического объема мембранных аппаратов по напорной линии (таблица 3.7)

Таблица – 3.7 Общие условия применения кислот для химически усиленной промывки

Химические реагенты	Условия
Соляная кислота	$1 < \text{pH} < 2,5$
Лимонная кислота + соляная кислота	$1 < \text{pH} < 2,5$, концентрация 4 г/л, макс. 10 г/л

Учитывая все особенности известных методов, можно сделать вывод о том, что в качестве предварительной процедуры восстановления рабочих характеристик мембран необходимо применять обратную промывку пермеатом. Если производительность не восстанавливается до требуемых значений, вводить в систему химические реагенты (см. таблицу 3.7), то есть осуществить химически усиленную промывку. Она проводится после достижения определенного снижения рабочих характеристик, прежде всего производительности установки. До проведения химически усиленной промывки должно быть выполнено полное опорожнение установки, а затем стандартная промывка умягченной водой, при этом с мембраны удаляются крупные частицы для увеличения эффективности моющего раствора.

Увеличить период между промывками можно с помощью увеличения скорости потока в напорном канале по мере роста концентрации дисперсии. Исходя из графиков зависимости удельной производительности от скорости потока, существуют такие гидродинамические условия, при которых осадок на поверхности мембраны будет образовываться медленно или даже совсем не образовываться. Для выполнения этого требования скорость течения густой дисперсии должна быть выше 1,5 м/с.

3.3.5. Утилизация концентратов умягчения ВМР

Суть предложения по утилизации концентратов процесса основана на том, что образовавшиеся фосфаты Са и Mg по существу являются простыми, или так называемыми "медленными" фосфорными удобрениями – фосфоритами. Они растворяются в слабых кислотах, поэтому применяются в сельском хозяйстве на кислых почвах. Фосфорные удобрения реализуются на рынке и используются при внесении в почву в виде сухого порошка. Поэтому мы провели эксперименты по высушиванию полученных концентратов. Эксперименты проводились на сушилке вибро-кипящего типа компании ООО "Фильтр-групп".

Сущность метода состоит в том, что жидкий продукт распыляется в виброкипящий слой гранул инертного материала, образующийся в результате совместного воздействия потока горячего воздуха и вибрации газораспределительной решетки, на которой находится слой гранул. В качестве инертных гранул применяются фторопластовые кубики с размером граней 4 мм. Продукт покрывает поверхность гранул в виде пленки, которая высушивается, затем отделяется от гранул и уносится потоком воздуха в сепарирующее устройство.

Слой гранул имеет развитую поверхность теплообмена, в результате чего по сравнению с распылительными сушилками испарительная способность объема сушильной камеры увеличивается в 30-40 раз, даже при применении пониженных температур воздуха. Получаемый этим методом сухой продукт имеет пленочную структуру, обладает хорошей сыпучестью, легко улавливается в циклонах[115].

Режимы и результаты опыта по сушке раствора смеси фосфата кальция и фосфата магния:

Массовую долю жидкости в исходной суспензии (определенная на экспресс-влажномере Сарториус),%	82,85
Температура подаваемого воздуха, град С	120-138
Температура отработанного воздуха, град С	70-86
Производительность по жидкому продукту изменялась в диапазоне, кг/ч	2,7-4,8

Исследования процесса сушки проводились при следующих параметрах вибрации:

- частота колебаний газораспределительной решетки, Гц	8
- амплитуда колебаний, мм	9
- расход воздуха на псевдоожижение и сушку, м ³ /ч	270

- расход воздуха на распыл продукта, $\text{м}^3/\text{ч}$	10
- давление сжатого воздуха перед пневматической форсункой	0.8 бар

Визуальные наблюдения показали, что процесс сушки протекает стабильно. Данный способ сушки можно применить для обезвоживания раствора смеси фосфата кальция и фосфата магния.

Таблица – 3.8 Зависимость влажности сухого продукта от температуры отработанного воздуха

Диапазон температуры отработанного воздуха (°C)	Влажность сухого продукта (%)
82–86	4.15%
76–79	6.5%
70–74	7.22%

Для данного способа сушки характерна зависимость влажности сухого продукта от температуры отработанного воздуха (таблица – 3.9).

Таблица – 3.9 Характеристики раствора и сухого продукта

Параметр	Единица измерения	Значение
Плотность исходного раствора	$\text{кг}/\text{м}^3$	1115
Насыпная масса сухого продукта	$\text{кг}/\text{м}^3$	720
Частицы больше 250 мкм	%	≈ 6
Частицы от 125 до 250 мкм	%	≈ 18
Частицы от 63 до 125 мкм	%	≈ 35
Частицы меньше 63 мкм	%	≈ 41
Средневзвешенный диаметр частиц	мкм	112

Предварительно по результатам проведенного эксперимента можно сделать следующий вывод.

1. Раствор смеси фосфата кальция и фосфата магния хорошо сушится в виброкипящем слое гранул инертного материала.
2. Порошок получился мелкодисперсный:

- a) Высушенная на гранулах пленка продукта интенсивно измельчается в процессе отделения от поверхности гранул инертного материала, что связано со свойствами этого продукта.
 - b) Для большинства высушиваемых данным способом сухих продуктов дисперсность получаемых порошков сильно зависит от параметров распыления, а именно от скорости воздуха на выходе из сопла форсунки и от удельного расхода воздуха на распыл продукта. Поэтому если уменьшить расход сжатого воздуха на распыление или увеличить подачу исходного продукта через форсунку, то можно изменить дисперсность. Если увеличение производительности не будет сказываться на свойствах конечного сухого продукта, то увеличение подачи продукта улучшит экономические показатели сушильной установки и сделает процесс сушки раствора более рентабельным.
3. Метод сушки в виброкипящем слое гранул инертного материала позволяет получать сухой продукт высокого качества, в зависимости от свойств исходного раствора полученный сухой продукт может применяться в самых различных отраслях промышленности, включая пищевую и медицинскую.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе проведенной работы был разработан и исследован метод реагентно-мембранного разделения (РМР) для эффективного умягчения водно-метанольных растворов, содержащих высокую концентрацию солей жесткости, с использованием микрофльтрационных мембран и реагентных добавок.

1. Эффективность метода РМР: Проведенные эксперименты показали высокую эффективность применения метода РМР для умягчения водно-метанольных растворов, что позволило снизить остаточную жесткость до уровня 0,2 кг/м³. Применение тринатрийфосфата в качестве осадителя позволило добиться эффективного связывания ионов кальция и магния, а также минимизировать влияние метанола на процесс.

2. Оптимизация параметров химической модификации: Было найдено оптимальное соотношение температурных, дозировочных и гидродинамических параметров для химической модификации растворов. Эти параметры включают выбор реагента, температуры процесса и дозирование, что позволило минимизировать потери метанола и повысить эффективность умягчения.

3. Мембранное концентрирование: Использование микрофльтрационных мембран с различными характеристиками пор обеспечило эффективное концентрирование коллоидной фракции. Несмотря на падение удельной производительности мембран, разработанные рекомендации по уменьшению размера частиц, увеличению скорости потока и усилению электростатического заряда позволили снизить негативные эффекты флулинга и повысить эффективность процесса.

4. Применение ИК-облучения: Исследования показали, что ИК-облучение может быть использовано для предотвращения образования слоя флулинга на мембране. Облучение улучшает процесс микрофльтрации, разрыхляя слой осадка и улучшая удельную производительность мембран.

5. Технологическая схема: На основе полученных данных была разработана технологическая схема умягчения водно-метанольного раствора с применением

РМР. Эта схема может быть использована для создания промышленной установки в ООО "Газпром проектирование" и оптимизирует процессы фильтрации и концентрирования в условиях высокой концентрации метанола.

6. Утилизация концентратов: также была рассмотрена возможность утилизации концентратов, образующихся в процессе умягчения, как "медленных" фосфорных удобрений, что способствует снижению экологической нагрузки и повышению экономической эффективности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Турицын М.В. Способы умягчения воды в промышленности / М.В. Турицын, Е.А. Любишева // Аллея науки. Т. 7. № 5 (21). – 2018. – С. 529–537.
2. Jepsen K.L. Membrane technology for water softening and the challenges ahead / K.L. Jepsen , M. Van der Bram, M. Sani // Desalination and Water Treatment. – 2019. – P. 237-247.
3. Свитцов А.А. Мембранные технологии в России / А.А. Свитцов // Водоснабжение и канализация, № 11–12. – 2012. С.42-48.
4. Мурашкинцева Е.А. Основные методы умягчения воды в промышленности / Е.А. Мурашкинцева, Д.Н. Сафиуллин // Сборник международной научно-практической конференции. – 2017. – С.52–56.
5. Таутиев В.В. Водоснабжение и водоотведение / В.В. Таутиев, М.А. Таутиева // Известия Ростовского государственного строительного университета. Т. 2. № 20. – 2015. – С.108–110.
6. Porter M.C. Membrane Filtration Handbook / M.C. Porter // Noyes Publications. – 19990. – 604p.
7. Frederic P. Miller. Hard Water / P. Miller Frederic, F. Vandome Agnes , John Mc Brewster. // VDM Publishing. – 2009. – 178p.
8. Sawyer C.N. Chemistry for Environmental Engineering and Science / C.N. Sawyer, P.L. McCarty, G.F. Parkin // McGraw-Hill. – 2003. – 776p.
9. Freeze R.A. Groundwater / R.A. Freeze, J.A. Cherry // Prentice Hall. – 1979. – 604p.
10. Eckenfelder W.W. Water Quality Management / W.W. Eckenfelder, L.L. Davis // Wiley. – 1998. – 717p.
11. Ярославцева О.В. Коррозия и защита металлов / О.В. Ярославцева, Т.Н. Останина, В.М. Рудой, И.Б. Мурашова // Издательство Уральского университета. – 2015. – 90с.

12. Рябчиков Б.Е. Современное методы подготовки воды для промышленного и бытового использования / Б.Е. Рябчиков // М: ДеЛи Принт. – 2004. – 302с.
13. Фрог Б.Н. Водоподготовка / Б.Н. Фрог, А.Г. Первов // Учебник для вузов: - М.: Издательство Ассоциации строительных вузов, 2014. – 512с.
14. Hammer M.J. Water and Wastewater Technology / M.J. Hammer // Pearson Education, 7th ed. – 2017. – 528p.
15. Mikac N. Lime Softening Process for Water Treatment / N. Mikac // Environmental Progress & Sustainable Energy. 30(3). – 2011. – P. 413–420.
16. Nobel M.J. Optimization of Lime Softening in Hard Water Treatment / M.J. Nobel, H.T. Green // Water Research. – 2008, 42(12). – P.3214–3222.
17. Driscoll E.P. Water Softening and Desalination Using Lime / E.P. Driscoll // Journal of Environmental Engineering. – 2010, 136(4). – P.514–522.
18. Liu Y. Optimizing Lime Softening for Industrial Water Treatment / Y. Liu, L. Zhang // Water Research. – 2008, 42(14). – P. 3614–3620.
19. Zouboulis A.I. Lime Softening Process: An Effective and Low-Cost Approach for Hard Water Treatment / A.I. Zouboulis, A. Avranas // Water Science and Technology. – 2000, 42(9). – P.165–172.
20. Кудрин В.А. Водоснабжение и водоотведение: Учебник для вузов / В.А. Кудрин // Москва: Стройиздат. – 2012. – 5с.
21. Zouboulis, A.I. Challenges in Reagent-Based Water Treatment / A.I. Zouboulis, A. Avranas // Water Science and Technology. – 2008, 58(12). – P. 2157–2165.
22. Nagarale R.K. Ion Exchange Resins for Water Softening: A Comprehensive Review / R.K. Nagarale, P.V. Kamat // Journal of Environmental Engineering. – 2011, 137(9). – P.856–865.
23. Helfferich F.G. Advances in Ion Exchange for Hard Water Treatment / F.G. Helfferich, R.H. Kuni // Water Research. – 2012, 46(5). – P.1505–1515.
24. Spiegler K.S. Ion Exchange and Demineralization Techniques for Water Treatment / K.S. Spiegler, Y.M. El-Sayed // Desalination Journal. – 2010, 252(1–3). – P.365–374.

25. СВИТЦОВ А.А. Мембранное разделение смесей. Теория и практика / А.А. СВИТЦОВ // М.: ТД ДеЛи. – 2020. – 270с.
26. СВИТЦОВ А.А. Мембранное разделение смесей. Проектирование и расчет / А.А. СВИТЦОВ // М.: ТД ДеЛи. – 2021. – 208с.
27. ДЫТНЕРСКИЙ Ю.И. Процессы и аппараты химической технологии. Учебник для вузов. Изд. 2-е. В 2-х кн. Часть 2. Массообменные процессы и аппараты. / Ю.И. ДЫТНЕРСКИЙ // М: Химия. – 1995. – 368с.
28. Khan S.J. et al. Nanofiltration Technology for Water Softening: Performance and Limitations / S.J. et al. Khan // Desalination. – 2010, 250(2). – P.928–933.
29. Hilal N. et al. Nanofiltration Membranes and Processes: An Overview of Research Trends and Future Directions / N. et al. Hilal // Desalination. – 2015. – P.2–18.
30. Matin A. et al. Membrane Fouling in Membrane Filtration Processes: A Review / A. et al. Matin // Journal of Environmental Sciences. – 2011, 23(7). – P.1090–1097.
31. Van der Bruggen B. et al. Fouling of Nanofiltration and Ultrafiltration Membranes: Causes, Evaluation, and Control / B.et al. Van der Bruggen // Desalination. – 2003, 118(1-3). – P.131–138.
32. Van der Bruggen B. Economic Evaluation of Nanofiltration and Reverse Osmosis Systems for Water Treatment / B. Van der Bruggen, C. Vandecasteele // Desalination. – 2002, 150(3). – P.237–249.
33. Kochkodan V. A Comprehensive Review on Fouling of Nanofiltration Membranes / V. Kochkodan, N. Hilal// Desalination. – 2015. – P.187–207.
34. Mulder M. Basic Principles of Membrane Technology / M. Mulder // Springer, 3rd ed. – 2012. – 564p.
35. Peña N. et al. Fouling and Cleaning in Pressure-Driven Membrane Processes / N. et al. Peña // Desalination. – 2013. – P.1–15.
36. Sharma R.R.et al. Advanced Membrane Materials for Water Treatment Applications / R.R.et al. Sharma // Journal of Membrane Science. – 2016. – P.81–96.

37. Dmitriev A. et al. Thermophysical Properties and Combustion Characteristics of Methanol / A. et al. Dmitriev // Journal of Chemical Engineering Data. – 2010, 55(6). – P.2160–2167.

38. Грунвальд А.В. Использование метанола в газовой промышленности в качестве ингибитора гидратообразования и прогноз потребления в период 2030 г / А.В. Грунвальд // Нефтегазовое дело. – 2007. – С. 1–25.

39. Колчин А.В. Оптимизация ингибирования метанолом в магистральной системе транспорта газа на этапе подготовки / А.В. Колчин, А.В. Курочкин, Г.Е. Коробков // Транспорт. – 2016. № 4. – С. 47–53.

40. Калачева Л.П. Состав и физико-химические свойства гидратов природного газа Ирляхского ГНМ Якутии / Л.П. Калачева, А.Ф. Федорова, Е.Ю. Шиц, М.Е. Семенов // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2010. Т. 53. № 9. – С. 16–18.

41. Астановский Д.Л. Энергосберегающее производство метанола / Д.Л. Астановский, Л.З. Астановский, П.В. Вертелецкий // Катализ в промышленности. – 2007. № 1. – С. 22–29.

42. Гимаева А.Р. Обзор реакторов синтеза метанола и их характеристик / А.Р. Гимаева, И.И. Хасанов // НефтеГазоХимия. №3. – 2019. – С.26-30.

43. Мещеряков Г.В. Энергосберегающие схемы синтеза метанола / Г.В. Мещеряков, Ю.А. Комиссаров // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. № 9. – С.146–151.

44. Галиулин Р.В. Проблема безопасного применения метанола в газовой промышленности: экспертиза и инновации / Р.В. Галиулин, В.Н. Башкин, Р.А. Галиулина // Инноватика и экспертиза: научные труды. – 2017. № 2. – С.101-110.

45. Вершинин Н.Н. Малотоннажное производство метанола как способ повышения безопасности функционирования газодобывающих предприятий / Н.Н. Вершинин, В.М. Ананьев, М.Я. Кордон, Е.О. Гравшенкова // Труды международного симпозиума "Надежность и качество". – 2010. Т. 2. – С.216–218.

46. Юнусов Р.Р. Малотоннажные установки по производству метанола в газодобывающих районах крайнего севера / Р.Р. Юнусов, С.Н. Шевкунов, С.А. Дедовец, С.Н. Ушаков, К.Г. Лятс, А.П. Самойлов // Газохимия. – 2008. – С.58–61.
47. Загашвили Ю.В. Комплекс получения синтез-газа для малотоннажного производства / Ю.В. Загашвили, В.Н. Ефремов, А.М. Кузьмин, И.И. Лищинер // Нефтегазохимия. – 2017. № 1. – С.19–26.
48. Мещеряков Г.В. Синтез метанола с двумя трубчатыми реакторами и отбором продуктов синтеза после каждого реактора / Г.В. Мещеряков, Ю.А. Комиссаров, В.А. Мишанова // Башкирский химический журнал. – 2012. Т. 19. № 1. – С.113-115.
49. Ефимович Д.О. Повышение эффективности процесса регенерации метанола на месторождениях крайнего севера / Д.О. Ефимович, Р.А. Махмутов // Актуальные научные исследования в современном мире. – 2016. № 7. – С. 83–88.
50. Ишмурзин А.А. Повышение эффективности системы регенерации метанола и уменьшение срока межремонтного периода колонны регенерации и блока фильтров / А.А. Ишмурзин, Р.Ф. Мияссаров, Р.А. Махмутов // Достижения науки и образования. – 2017. № 8 (21). – С. 20–21.
51. Головков В.М. Исследование возможности регенерации метанола из технологического раствора при добыче природного газа / В.М. Головков, В.В. Сохорева // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2010. Т. 53. № 10–2. – С. 266–269.
52. Мещурова Т.А. К вопросу о пластовой и подтоварной воде / Т.А. Мещурова, М.Б. Ходяшев // Экологическая безопасность строительства и городского хозяйства. – 2018. №4. – С.68-73.
53. Kulkarni S. et al. Effective Removal of Corrosion Particles and Solids from Gas Field Process Fluids / S.et al. Kulkarni // Journal of Natural Gas Science and Engineering. – 2014. – P.200–209.
54. Выпирайко Д.В. Экологические проблемы промышленных мегаполисов: Сборник трудов международной научно–практической конференции

/ Д.В. Выпирайко, А.А. Топоров // – Донецк, ДонНТУ Министерства образования и науки Украины. – 2011. – С.188–193.

55. Perry R.H. Perry's Chemical Engineers' Handbook / R.H. Perry, D.W. Green // McGraw-Hill, 9th ed. – 2019. – 8764p.

56. Smith R., Jobson M. Distillation Systems Optimization for Industrial Applications / R. Smith, M. Jobson // Chemical Engineering Research and Design. – 2010, 88(1). – P.73–89.

57. Wankat P.C. Continuous Distillation: Theory and Applications / P.C. Wankat // AIChE Journal. – 2012, 58(1). – P.40–55.

58. Eldridge R.B. Design and Scale-Up of Distillation Columns for Multicomponent Systems / R.B. Eldridge // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2011, 50(3). – P.1253–1263.

59. Kister H.Z. Distillation Design / H.Z. Kister // McGraw-Hill. – 1992. – 710p.

60. Radhakrishnan T. Clathrate Hydrates: Structure, Formation, and Application / T. Radhakrishnan, A. Srinivasan // Energy Reports. – 2020. – P.502–510.

61. Chatti M.A. Gas Hydrate Formation and Stability in Natural Gas Pipelines / M.A. Chatti, H. Nechad // Energy & Fuels. – 2010, 24(3). – P.1715–1722.

62. Бейлинсон Л.Д. Мембранные процессы в технологии воды / Л.Д. Бейлинсон // М.: Химия. – 2000. – 272с.

63. Baker R.W. Membrane Technology and Applications / R.W. Baker // Wiley, 3rd ed. – 2012. – 592p.

64. Strathmann H. Introduction to Membrane Science and Technology / H. Strathmann // Wiley. – 2011. – 544p.

65. Elimelech M. The Future of Seawater Desalination: Energy, Technology, and the Environment / M. Elimelech, W.A. Phillip // Science. – 2011, 333(6043). – P.712–717.

66. Van der Bruggen B.et al. A Review of Pressure-Driven Membrane Processes in Wastewater Treatment and Drinking Water Production / B.et al. Van der Bruggen // Environmental Progress & Sustainable Energy. – 2003, 22(1). – P.46–56.

67. Meindersma G.W.et al. Pressure-Driven Membrane Processes: Advances and Challenges in Selectivity and Permeability / G.W.et al. Meindersma // Journal of Membrane Science. – 2007, 302(1–2). – P.1–10.

68. Antony A.et al. Scale Formation and Control in High Pressure Reverse Osmosis Seawater Desalination Systems / A.et al. Antony // Desalination. – 2011, 273(1). – P.87–93.

69. Greenlee L.F.et al. Reverse Osmosis Desalination: Water Sources, Technology, and Today's Challenges / L.F.et al. Greenlee // Water Research. – 2009, 43(9). – P.2317–2348.

70. Van der Bruggen B. Distillation vs. Membrane Filtration: Overview of Process Evolutions in Seawater Desalination / B. Van der Bruggen, C. Vandecasteele // Desalination. – 2002, 143(3). – P.207–218.

71. Van der Bruggen B.et al. Review on Nanofiltration – Principles, Applications, and Trends / B.et al. Van der Bruggen // Separation and Purification Technology. – 2003. – P. 47–56.

72. Каграманов Г.Г. Особенности механизма и влияние основных технологических параметров на характеристики нанофильтрации. Часть I. Механизм мембранного разделения в нанофильтрации / Г.Г. Каграманов, Н.В. Голованева, Е.Н. Фарносова // Химическая промышленность сегодня. – 2014, № 1. – С.47-52.

73. Фарносова Е.Н. Анализ состава и перспективы переработки попутных нефтяных и пластовых вод / Е.Н. Фарносова, Е.Ю. Балашова // Успехи в химической технологии. – 2017. №5. – С.76-78.

74. Shah M.R. Challenges and opportunities of nanofiltration membranes in the oil and gas industry / M.R. Shah, A.C. Davidson // Journal of Membrane Science. – 2016. – P.55-67.

75. Afonso M.D. Nanofiltration: A promising alternative for chemical and thermal resistance in separation processes / M.D. Afonso, M.N. Pinho // Separation Science and Technology. – 2000, 35(6). – P. 1187-1204.

76. Crespo J.G. Membrane Processes in Separation and Purification / J.G. Crespo, K.W. Böddeker // Springer Science & Business Media. – 2010. – 516p.
77. Van Reis R. Bioprocess membrane technology / R. Van Reis, A. Zydney // Journal of Membrane Science, 297(1-2). – 2007. – P.16-50.
78. Shon H.K. Effluent organic matter (EfOM) in wastewater: Constituents, effects, and treatment / H.K. Shon, S. Vigneswaran, S.A. Snyder // Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 36(4). – 2006. – P.327-374.
79. Fane A.G. Membrane technology for water: Microfiltration and beyond / A.G. Fane, R. Wang // Desalination, 187(1-3). – 2006. – P.3-12.
80. Koros W.J. Advanced materials for membrane separations / W.J. Koros, Y.H. Ma, T. Shimidzu // MRS Bulletin, 21(11). – 1996. – P.19-24.
81. Lonsdale H.K. The development of membranes for separation processes / H.K. Lonsdale // Journal of Membrane Science, 10(2-3). – 1982. – P. 81-181.
82. Field R.W. Critical review of advanced separation processes: Focus on ceramic membranes / R.W. Field, G.K. Pearce // Separation and Purification Technology, 79(2). – 2011. – P.281-295.
83. Aimar P. Principles of ultrafiltration / P. Aimar, V. Sanchez // Journal of Membrane Science. – 2017. – P.95-115.
84. Strathmann H. Introduction to membrane science and technology / H. Strathmann // Membrane Technology Journal, 4(3). – 2011. – P.203-210.
85. Scott K. Handbook of Industrial Membranes / K. Scott // Elsevier. – 1995. – 912p.
86. Cohen Y. Crossflow microfiltration and ultrafiltration: Principles and applications / Y. Cohen // Advances in Filtration and Separation Technology, 4. – 1990. – P. 25-53.
87. Aimar P. Modeling ultrafiltration: Sieve effect and fouling / P. Aimar, P. Bacchin, I. Sachinidis // Desalination, 157(1-3). – 2003. – P.105-112.
88. Maaden S.S. The application of membrane technology for water disinfection / S.S. Maaden // Water Research, 33(2). – 1999. – P.301-308.

89. John F. Removal of divalent metal cations and their mixtures from aqueous streams using micellar-enhanced ultrafiltration / F. John, A. Scamehorn, D. Sherril, A. Christian, A. Dawlat, A. El-Sayed, Uchiyama. Hirotaka, S.Younis. Samia // *Separation Science and Technology*. – 1994, №29. – P.809-830.
90. Исеева О.И. Комбинированный реагентно-мембранный метод очистки вод от минеральных солей / О.И. Исеева, Н.В. Голованева // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2015, №2. – С.68-70.
91. Гриценко В.О. Применение микрофльтрации для регенерации отработанных моторных масел / В.О. Гриценко, Н.С. Орлов // *Критические технологии. Мембраны*. – 2002, №16. – С.10-16.
92. Садовский Л.И. Обзор современных технологий водоподготовки и водоочистки на примере внедрения мембранных систем и реагентных программ / Л.И. Садовский, А.И. Алиакбарова // *Экономика и предпринимательство*. – 2016, №9. – С.328-333.
93. Каграманов Г.Г. Комбинированные мембранные процессы очистки и переработки воды / Г.Г. Каграманов, К.А. Волчек, Е.Н. Фарносова // *Химическая промышленность сегодня*. – 2010, №7. – С.43-50.
94. Свитцов А.А. Особенности комбинированного реагентно мембранного метода очистки минерализованных вод / А.А. Свитцов, Л.Е. Копылова, Н.В. Голованева // *Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение*. – 2015, №5. – С.28–31.
95. Николаева Г.И. Баромембранные процессы и аппараты: учебное пособие / Г.И. Николаева // Под ред. Г.И. Николаева. -Улан-Удэ: Изд-во ВСГТУ. – 2007. – 122р.
96. Высоцкий С.П. Загрязнение мембран в обратноосмотических установках и методы продления ресурса мембран / С.П. Высоцкий, К.В. Айрапетян // *Автомобильно-дорожный институт*. – 2010, №2. – С.189-194.
97. Müslehiddinoğlu J. Effect of operating parameters on selective separation of heavy metals from binary mixtures via polymer enhanced ultrafiltration / J.

Müslehhiddinoğlu, Y. Uludağ, O. Önder, L. Yilmaz // *Journal of Membrane Science*. – 1998. – P. 251-266.

98. Kujawa J. Transport properties and fouling issues of membranes utilized for the concentration of dairy products by air-gap membrane distillation and microfiltration / J. Kujawa, E. Chrzanowska, W. Kujawski // *Chem. Pap.* – 2018, №73. – P.565–582.

99. Kimura K. Effective physical cleaning and adequate membrane flux for direct membrane filtration (DMF) of municipal wastewater: Up-concentration of organic matter for efficient energy recovery / K. Kimura, D. Honoki, T. Sato // *Sep. Purif. Technol.* – 2017. – P. 37-43.

100. Zhang M. Effects of hydrophilicity/hydrophobicity of membrane on membrane fouling in a submerged membrane bioreactor / M. Zhang, B.-Q. Liao, X. Zhou, Y. He, H. Hong, H. Lin, J. Chen // *Bioresour. Technol.* – 2015. №175. – P.59-67.

101. Yijiang Z. Fouling and regeneration of ceramic microfiltration membranes in processing acid wastewater containing fine TiO₂ particles / Z. Yijiang, Z. Jing, L. Hong, X. Nanping, S. Jun // *Journal of Membrane Science*. – 2002.№1. – P.331-341.

102. Aysegul G. Fouling and Chemical Cleaning of Microfiltration Membranes: A Mini-Review / G. Aysegul, H. Jakub, Y. Fatma // *Polymers*. – 2021.№13. P.1-25.

103. Quadt T. Membranes: Optimizing the regeneration of ceramic membranes / T. Quadt, E. Schmidt // *Filtration Separation*. – 2011, №6. – P. 26-28.

104. He Z. Ceramic-based membranes for water and wastewater treatment / Z. He, Z. Lyu, Q. et al. Gu // *Colloids and Surfaces A*. – 2019. – P.1-19.

105. Erdem İ. Sol-gel applications for ceramic membrane preparation / İ. Erdem // *AIP Conf. Proc.* – 2017. 1809 (1), Article ID 020011. – P.1-9.

106. Das B. Preparation and characterization of novel ceramic membranes for micro-filtration applications / B. Das, B. Chakrabarty, P. Barkakati // *Ceram. Int.* – 2016, 42 (13). – P.14326–14333.

107. Yang G.C. Effects of starch addition on characteristics of tubular porous ceramic membrane substrates / G.C. Yang, C.-M. Tsai // *Desalination*. – 2008, 233 (1–3). – P.129–136.

108. Nishihora R.K. Manufacturing porous ceramic materials by tape casting – A review / R.K. Nishihora, P. L. Rachadel, M.G.N. et al. Quadri // J. Eur. Ceram. Soc. – 2018, 38 (4). – P.988–1001.
109. Anderson A.M. Titania and Alumina ceramic membranes / A.M. Anderson, M.J. Giesemann, Q. Xu // J. Membr. Sci. – 1988, 39 (3). – P. 243-258.
110. Goh P.S. A review on inorganic membranes for desalination and wastewater treatment / P.S. Goh, A.F. Ismail // Desalination. – 2018. – P.60-80.
111. Gitis V. Ceramic membranes: New opportunities and practical applications / V. Gitis, G. Rothenberg // Small, 12(35). – 2016. – P.4769-4782.
112. Sharma R.R. Advances in ceramic membrane technology: Material design and applications / R.R. Sharma, Y.M.J. Chew, R. Rajagopalan // Journal of Membrane Science. – 2016. – P.123-141.
113. Chang H. Recent advances in ceramic nanocomposite membranes for nanofiltration / H. Chang, Y. Wang, Y. Li // Chemical Engineering Journal. – 2018. – P.407-424.
114. Штильман М.И. Технология полимеров медико-биологического назначения / М.И. Штильман // Лаборатория знаний. – 2015. – 328с.
115. Ковалев Н.Н. Исследование процесса сушки экстракта моллюсков / Н.Н. Ковалев, Э.А. Врищ, Р.С. Есипенко, В.В. Давидович // Комплексные исследования водных биоресурсов: рыболовство, аквакультура, экология, переработка, экономика и управление ры бохозяйственной отраслью : материалы I Всерос. заочной науч.-техн. конф. аспирантов, молодых ученых и специалистов. Владивосток : Дальрыбвтуз. – 2012. – С.62-64.
116. Coles D. Transition in circular Couette flow / D. Coles // J. of Fluid Mechanics, 21(3). – 1965. – P.385-425.
117. Lebedev O. Non-chemical water treatment in unified light and sound field and testing on waste water decontamination / O. Lebedev, Yu Gavrilov, A.L. Timkovskii, A.G. Bezrukova, E.I. Lezhnev, V.A. Polyanskii, A.N. Timofeev, I.G. Akhmetova // Efficient waste treatment -2018. IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science 337 (2019) 012074. – 2018. – С.1-7.

118. Чигаев И.Г. Применение нанофльтрации для умягчения солоноватых вод / И.Г. Чигаев // Водоснабжение и санитарная техника. – 2018, №7. – С.14–19.
119. Наронова Н.А. Динамика содержания кальция и фосфора при экспресс-воздействии реминерализирующих средств / Н.А. Наронова, Н.А. Белоконова, В.С. Молвинских // Терапевтическая стоматология Оригинальные исследования. Проблемы стоматологии 2023, том 19, № 2. – С.33-38.
120. Стась Н.Ф. Химия растворов / Н.Ф. Стась, Л.Д. Свинцова // Томск: Изд-во ТПУ. – 2006. – 155с.
121. Mohammad R. Dairy processing handbook / R. Mohammad // Tetra Pak. – 1995. – 442р.
122. Джеральд П. Четвертая фаза воды / П. Джеральд // ДМК-Пресс. – 2021. – 424с.
123. Маслов А.А. Применение реагентно-мембранного метода очистки водно-метанольных растворов от солей жесткости на установках регенерации метанола / А.А. Маслов, В.А. Вагарин, И.Г. Шпигель, А.А. Свитцов // Вести газовой науки. № 4 (56) 2023. – С.137-142.

ПРЕДЛОЖЕНИЕ**Утверждаю**

Главный инженер - первый заместитель
генерального директора
ООО «Газпром проектирование»



В.В. Павленко

« 16 » февраля 2025 г.

АКТ

использования результатов научного исследования «Реагентно-мембранного разделение многокомпонентных водных растворов для очистки вод метанольных смесей от солей жесткости и подготовка предложений по применению на установках регенерации метанола».

Комиссия в составе советника генерального директора ООО «Газпром проектирование» Н.Н. Кисленко, заместителя начальника отдела перспективного развития СФ ООО «Газпром проектирование» К.Д. Корене научного руководителя ООО «Керамикфильтр» Д.Д. Покровского и доцент РХТУ им. Д.И. Менделеева А.А. Свитцова рассмотрела результаты возможности использования вышеуказанного исследования и составила настоящий акт о том, что полученные результаты исследований по реагентно-мембранному выделению солей жесткости из водно-метанольных растворов используются при выполнении Договора «Разработка промышленной технологии умягчения водно-метанольного раствора на установке регенерации метанола УКПГ-1В Ямбургского НГКМ», заключенного между ПАО Газпром» и ООО «Газпром проектирование» (№ 8577-307-22-2 от 11.01.2024) в части создания экспериментального стенда на промысле Ямбургского НГКМ.

Члены комиссии:

Кисленко Н.Н.

Коренев К.Д.

Покровский Д.Д.

Свитцов А.А.