

**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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2025

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» на кафедре мембранной технологии.

Научный руководитель: кандидат технических наук,
Свитцов Алексей Александрович,
доцент кафедры мембранной технологии ФГБОУ ВО
РХТУ им. Д. И. Менделеева

Официальные оппоненты: доктор технических наук,
Мигалатий Евгений Васильевич,
профессор, заведующий кафедрой
«Водное хозяйство и технология воды»
Института Строительства и Архитектуры УрФУ
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина

кандидат технических наук,
старший научный сотрудник,
Громов Сергей Львович,
доцент кафедры теоретических основ теплотехники им.
М.П. Вукаловича Федерального государственного
бюджетного образовательного учреждения высшего
образования «Национальный исследовательский
университет «МЭИ»

Ведущая организация: федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Казанский национальный исследовательский
технологический университет» (ФГБОУ ВО «КНИТУ»)

Защита состоится «30» июня 2025 г. в 14:00 на заседании диссертационного совета РХТУ 2.6.08 федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (125047, г. Москва, Миусская пл., 9) в конференц-зале (ауд. 443).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», а также на официальном сайте:

https://www.muctr.ru/university/departments/ods/inhouse/inhouse_announcements/

Автореферат разослан « ____ » _____ 2025 г.

Ученый секретарь
диссертационного Совета РХТУ 2.6.08
кандидат технических наук



Атласкин А. А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 улучшения условий жизни населения.

Традиционные методы умягчения воды, такие как кипячение, химическая обработка и ионообмен, обладают рядом ограничений: они 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. 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. 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 этом 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.

Теоретические 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 золь 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 водно-метанольного раствора (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. Методологический подход. Исследование сочетает реагентные и мембранные методы для повышения эффективности разделения и снижения затрат.

2. Теоретические методы. Анализ литературы, моделирование процессов кристаллообразования и расчет стехиометрии реакций осаждения солей жесткости.

3. Экспериментальные методы. Подготовка водно-метанольных растворов, введение фосфатов для осаждения солей, мембранное разделение с использованием керамических и полимерных мембран.

4. Аналитические методы. Определение жесткости (титриметрия), размера и заряда частиц (DLS, Zeta-потенциал), концентрации металлов (атомно-абсорбционная спектрофотометрия).

5. Экспериментальная установка. Установка включает реакционный сосуд с системой перемешивания, мембранный модуль, насосы, манометры и фильтры для предварительной очистки растворов.

6. Обработка данных. Статистический и графический анализ, выявление ключевых факторов разделения.

7. Экспериментальные условия. Температура, давление, реагенты (фосфаты натрия, сода, известь), водно-метанольные смеси с солями жесткости.

Положения, выносимые на защиту

1. Обоснование реагентно-мембранного метода. Доказана эффективность комбинированного метода для удаления ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , обеспечивающего глубокое умягчение и минимизацию отходов.

2. Оптимизация осаждения солей жесткости. Определены оптимальные условия фазового перехода: стехиометрическое соотношение реагентов, концентрация осадителя, температура и гидродинамика процесса.

3. Эффективность мембранного разделения. Установлено, что керамические мембраны с пористостью 0,4–0,8 мкм эффективно задерживают коллоидные наночастицы, предотвращая их агрегацию.

4. Снижение расхода реагентов. Показано, что расход осадителя в 2–3 раза ниже, чем при традиционном умягчении, а утилизация концентрата в виде текучего шлама (до 400 г/л) снижает экологическую нагрузку.

5. Повышение производительности и экономичность. Метод обеспечивает высокую производительность при рабочих давлениях до 4 атм, снижая энергозатраты и повышая рентабельность промышленного применения.

6. Перспективы технологии. Разработанный метод эффективен не только для очистки водно-метанольных растворов, но и для других многокомпонентных водных систем.

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 литературы и приложения. Общий объем работы 147 страниц, включая 71 рисунок, 15 таблиц, библиографию из 123 наименований и приложение.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цели исследования, изложена научная новизна и практическая значимость.

В первой главе работы представлен обзор современных методов и технологий, связанных с жёсткостью воды и её умягчением, а также применением мембранных технологий в различных отраслях, включая газодобычу. Рассмотрены виды жесткости воды, включая постоянную и временную, а также основные методы умягчения: термический, известкование, реагентные методы, ионообменные и мембранные технологии. Отдельно исследуются проблемы газодобычи, роль метанола, состав подтоварной воды, а также проблемы фоулинга мембран и решения этих проблем. Также в работе обсуждаются керамические мембраны, их особенности и преимущества.

Во второй главе описаны методы и оборудование, применённые для экспериментов по умягчению воды и анализа результатов.

1. Аналитические методы

- Титриметрия: определение жёсткости воды титрованием раствором Трилона Б.
- Атомно-абсорбционный анализ: количественное определение Ca^{2+} и Mg^{2+} методом спектрометрии с пламенной атомизацией.
- Фотоколориметрия: измерение оптической плотности растворов для оценки концентрации фосфат-ионов.

2. Определение размеров и заряда частиц

- DLS-метод: измерение размеров частиц по их броуновскому движению.
- Дзета-потенциал: оценка склонности частиц к агрегации с использованием электрофореза и лазерной доплеровской велосиметрии.

3. Экспериментальная установка

Установка включает реакторную и мембранную части, обеспечивая осаждение и фильтрацию раствора через керамические мембраны с различными порогами удержания.

4. Сушка осадка

Применяется метод виброкипящего слоя с инертными гранулами для эффективного удаления влаги при пониженных температурах.

5. Измерение вязкости

Используются вискозиметры различных геометрий для определения сдвиговой вязкости жидкостей, с учётом возможных ошибок измерений.

6. Методика экспериментов

Описаны условия фильтрации, дозировки реагентов и параметры реакций, применяемых при умягчении воды мембранными методами.

Глава 3 содержит результаты экспериментов и их обсуждение, а также прикладные решения исследования. Схема выбранного для работы варианта метода реагентно-мембранного разделения (РМР) представлена на рисунке 1.

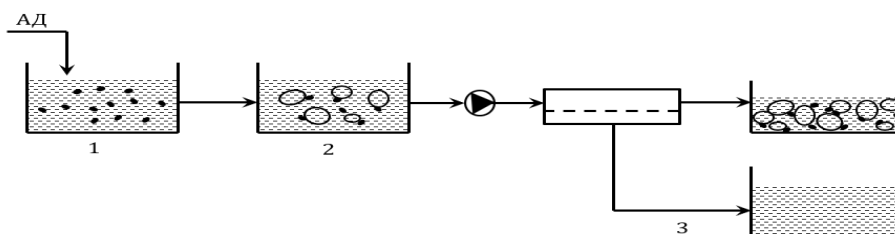


Рисунок 1 - Реагентно-мембранное разделение (РМР)

Объектом исследования является реальная смесь - водно-метанольный раствор с Ковыктинского месторождения, переданный в объеме 100л ООО "Газпром проектирование". Состав ВМР представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Анализ состава ВМР Ковыктинского газового месторождения

Параметры	Концентрация	
	г/л	мг-экв/л
Натрий	17,56	763,74
Кальций	11,26	563,00
Магний	1,44	118,42
Хлорид-ионы	51,19	1442,03
Сульфат-ионы	0,11	1,178
Железо общее	0,09	
Кремний	0,03	
Нефтепродукты	0,0007	
Общее солесодержание (по сухому остатку)	102,00	
Содержание метанола	245,50	
Взвеси (природа не установлена)	0,04	
pH	5,08	

Для экспериментов был приготовлен также модельный раствор ВМР, того же состава не содержащий метанола. На этих объектах проводилось все исследование.

Выбор ассоциирующей добавки (АД). После того, как АД появляется в растворе, 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 (на рисунке 2). Этим процессом можно управлять, управляющие параметры – концентрация АД, интенсивность перемешивания, температура, наличие посторонних частиц.



Рисунок 2 - Формы существования компонентов раствора

Теория процесса включает образование молекул, случайное объединение нескольких сот (от 100 до 400) молекул сразу в кристаллическую форму зародышей, и затем рост этих коллоидные 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:



Этот период времени называется индукционным периодом. Далее следует стадия образования зародыша, он растет за счет присоединения новых молекул, но еще осаждаться не может, это - коллоидная стадия.

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 произошла реакция, но без увеличения размера кристаллов и дальнейшей коагуляции золя. Выбор производился из следующих соединений (таблица 2).

Таблица 2 – Характеристики растворимости различных соединений

Вещества	Произведение растворимости ПР	Растворимость в воде при 20 °С
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$7,2 \cdot 10^{-5}$	1600 мг/л
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$6,0 \cdot 10^{-10}$	12 мг/л
CaCO_3	$4,8 \cdot 10^{-9}$	8-12 мг/л
MgCO_3	$2,1 \cdot 10^{-5}$	22 мг/л
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$2,0 \cdot 10^{-29}$	0,221 мг/л
$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$	$1,0 \cdot 10^{-13}$	290 мг/л

Проведя сравнительный анализ реагентов 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. 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, т.е. может оказать ингибирующее влияние.

На рисунке 3 представлены зависимости, однозначно свидетельствующие об отсутствии ингибирующего действия метанола. На этом рисунке и далее доза АД измеряется в стехиометрических единицах, т.е. в количествах, рассчитанных по уравнениям химической реакции.

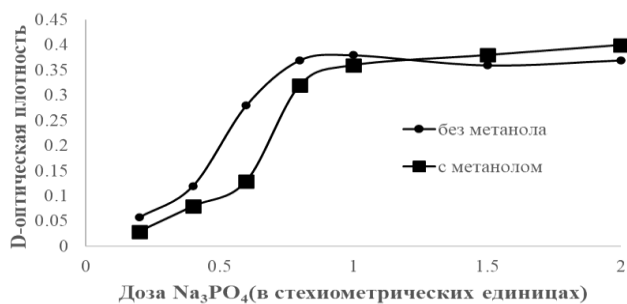


Рисунок 3 – Изменение оптической плотности модифицируемого раствора ВМР по мере введения ассоциирующей добавки

Влияние величины дозы АД на остаточную жесткость ВМР показано на рисунке 4. Из рисунка 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. Уже при единичной дозе АД достигается максимальная оптическая плотность и минимальная остаточная жесткость ВМР. Это свидетельствует о том, что в силу очень низких значений произведения растворимости зародыши кристаллизации появляются практически с первыми каплями АД и далее растет их количество, а не размер (рисунок .4).

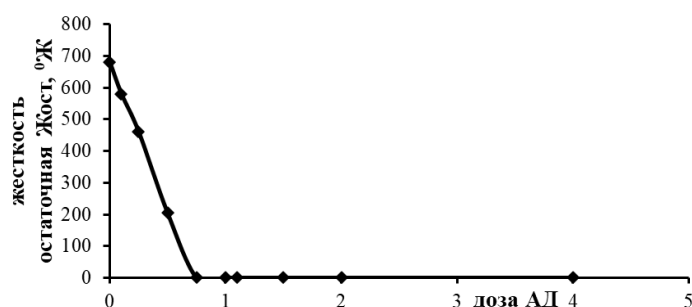


Рисунок 4 – Зависимость остаточной жесткости ВМР от дозы АД

Но вместе с дозой АД растет и pH модифицируемой смеси по причине гидролиза тринатрийфосфата, протекающего с выделением NaOH (с pH 7 до pH 10,5). В большинстве случаев такой результат вряд ли удовлетворит пользователей умягченной воды. Температура двояко влияет на процесс кристаллизации. Для веществ с высокой растворимостью повышение температуры смеси, как правило, увеличивает растворимость. Если же величина произведения растворимости (ПР) мала, нагревание способствует ускорению процесса образования твердофазных ассоциатов, не изменяя заметно их растворимость. На рисунке 5 представлены для сравнения две зависимости оптической плотности модельных растворов от дозы осадителя при температурах 20 ± 1 °C и 60 ± 1 °C.

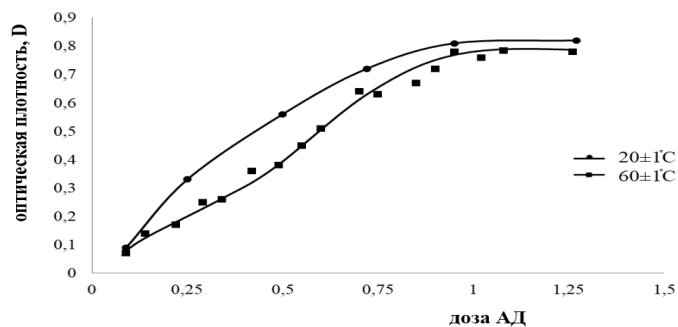


Рисунок 5 – Зависимость оптической плотности системы от дозы АД при разных температурах

Повышенная температура несколько ускоряет течение химической реакции, остаточная жесткость ВМР практически не изменяется. Важным параметром, влияющим на эффективность метода РМР, является размер образующихся частиц. Данные о среднем размере частиц были получены методом динамического рассеяния света (DPS) на модельном растворе (без метанола) и на образце ВМР (рисунок 6).

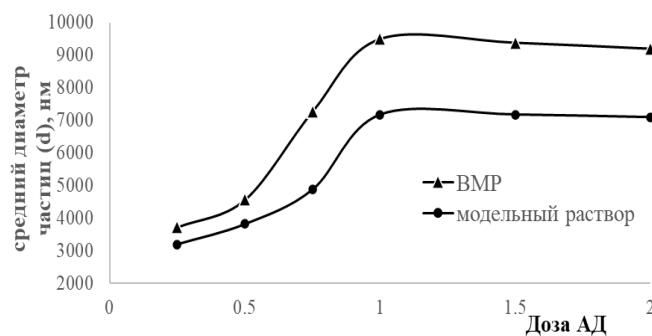


Рисунок 6 – Изменение среднего размера частиц по мере добавления АД

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.

Мембранное концентрирование. По результатам определения среднего размера частиц в реальном ВМР и в модельных растворах (2–8 мкм) было решено использовать мембраны микрофльтрационного класса. Для испытаний были выбраны серийные керамические мембраны производства компании ООО "Керамикфилтр", г. Москва. В таблице 3 представлены паспортные характеристики мембран.

Таблица 3 – 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

Продолжение таблицы 3

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

На выбранных мембранах определялись оптимальные параметры их работы при разделении модифицированного ВМР (рисунок 7).

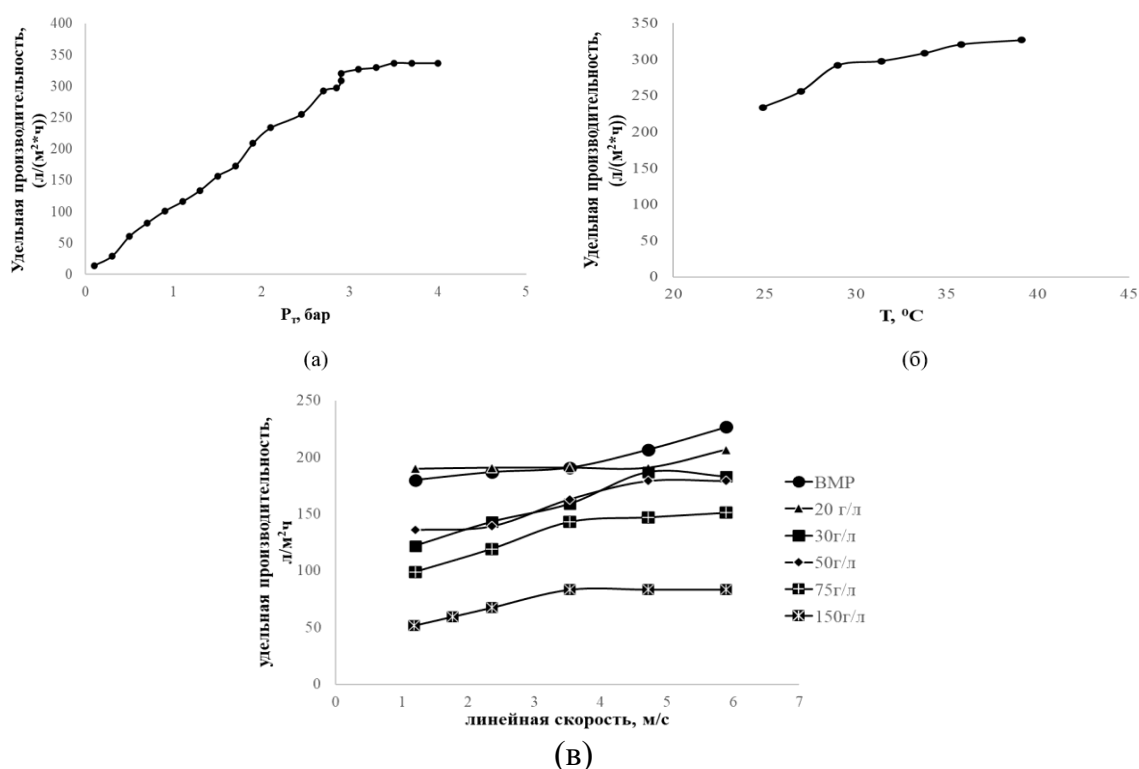


Рисунок 7 – Влияние рабочего давления, температуры и скорости прокачивания (при различной концентрации твердой фазы) на удельную производительность мембран

Из экспериментов были выбраны следующие параметры: $p=2,5$ ат, $t=30$ °C, $\omega=3$ м/с. 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 8 представлены изменения удельной производительности мембран по пермеату от концентрации ассоциата. Концентрирование проводилось из двух одинаковых объемов модифицированного ВМР.

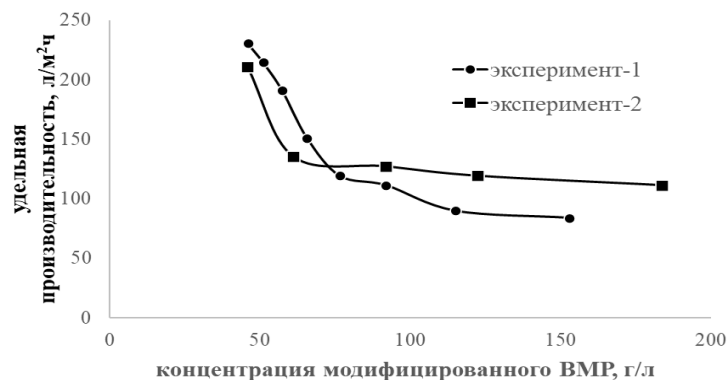


Рисунок 8 – Изменение удельной производительности мембран в двух опытах концентрирования коллоидной системы - модифицированного ВМР

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

Рассмотрим состояние системы в условиях стационарного процесса в канале трубчатого мембранного элемента (рисунок 9).

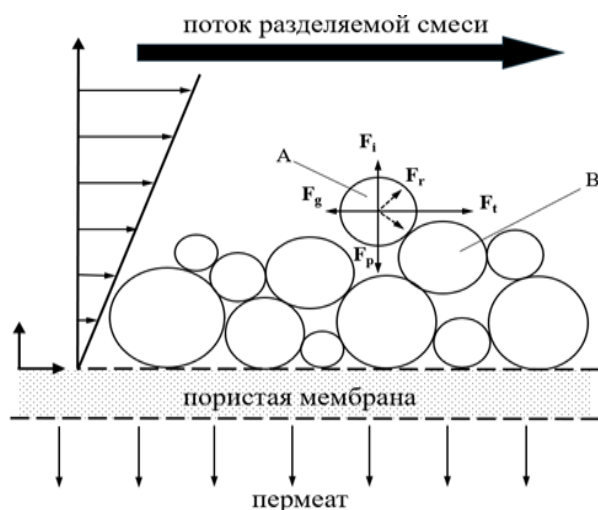


Рисунок 9 – Баланс сил, действующих на единичную частицу в процессе стационарной проточной микрофильтрации

Частица А, приблизившаяся к поверхностному слою, испытывает действие следующих сил: F_t - сдвигающая сила потока разделяемой смеси, создаваемая подающим насосом; F_r - прижимающая сила потока пермеата, пропорциональная действующему трансмембранному давлению; F_g - сила трения, возникающая за счёт вязкости среды; 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 фоулинга 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 .

Из представленного в диссертации анализа математических выражений указанных сил следует, что чем больше скорость потока, тем больше шансов увлечь частицу и вывести ее с потоком концентрата. А вот 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 Дерягина–Ландау–Вервея–Овербека (ДЛФО). 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 флуктуационных вихрей потока с частицами поляризационного слоя фоулинга, будут снова возвращаться в поток, а частицы В в слое будут разрыхляться и постепенно сметаться потоком.

Параллельно с концентрированием проводилось измерение вязкости модифицированного ВМР на ротационном вискозиметре. (рисунок10).

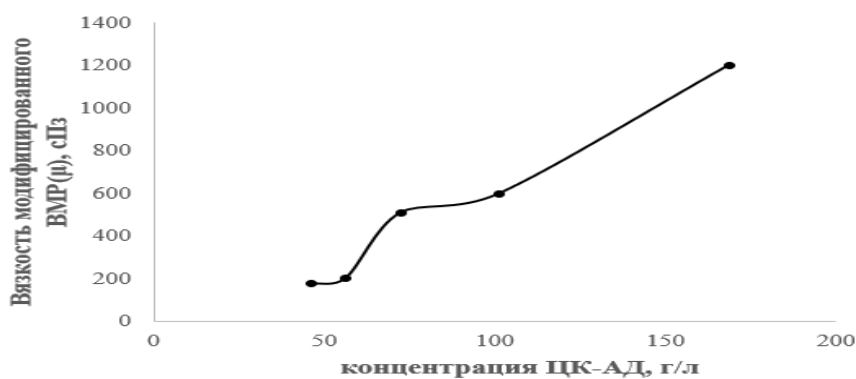


Рисунок 10 – Изменение вязкости модифицированного ВМР по мере его концентрирования

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.

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.
2. Увеличение скорости потока 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.

Согласно теории ДЛФО твердые частицы в воде несут на себе электрический заряд, который можно измерить прибором динамического рассеяния света (DLS). Эксперименты по ИК -облучению проводились на основе гипотезы Дж. Поллака, 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.

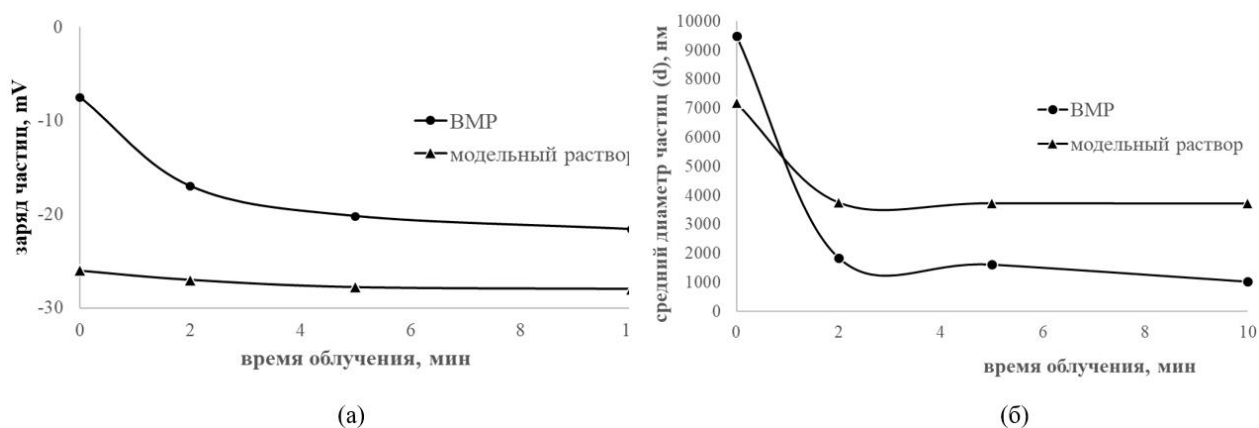


Рисунок 11 – Зависимость заряда и размера частиц от времени облучения

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. Облучение начинали одновременно с введением стехиометрического количества АД. После облучения измеряли температуру модифицированного раствора, размер частиц и заряд частиц. На рисунке 11 показано, как менялся размер частиц в модельном растворе и в ВМР при разном времени облучения и при единичной дозе АД.

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 12.

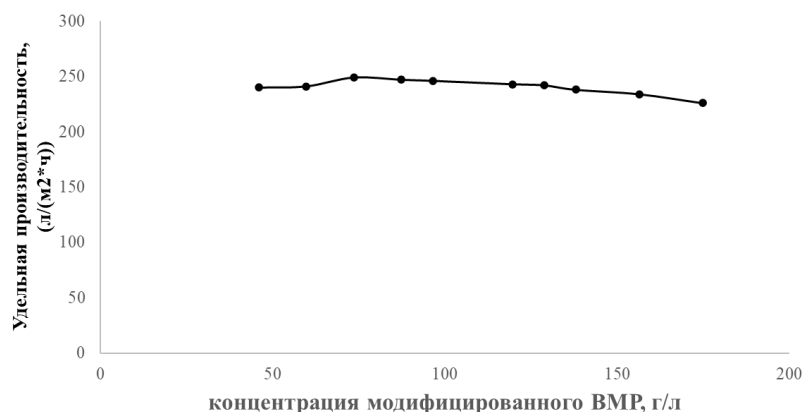


Рисунок 12 – Зависимость Удельная производительности процесса микрофильтрации модифицированного ВМР от степени концентрирования

Неподвижный слой фоулинга 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.

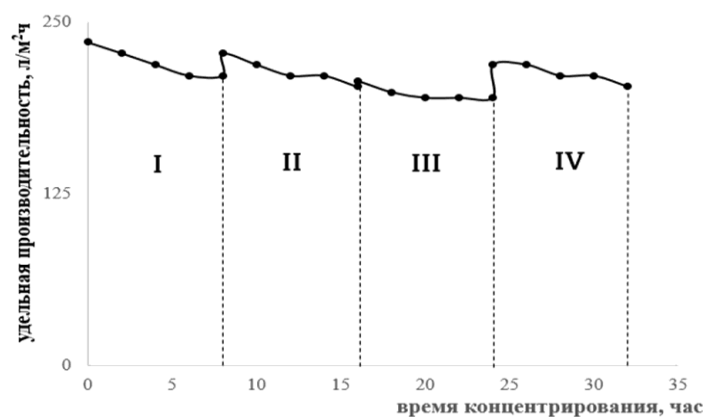


Рисунок 13 – Измерение удельной производительности мембраны в ходе циклического концентрирования ВМР

Результаты ресурсного эксперимента представлены на рисунке 13. Тот факт, что проницаемость мембраны практически восстанавливалась до начального уровня при разбавлениях концентрата, косвенно свидетельствует об отсутствии слоя осадка на мембране.

Разработка технологической схемы умягчения ВМР. По результатам экспериментов была разработана технологическая схема процесса умягчения ВМР реагентно-мембранным методом (рисунок 14).

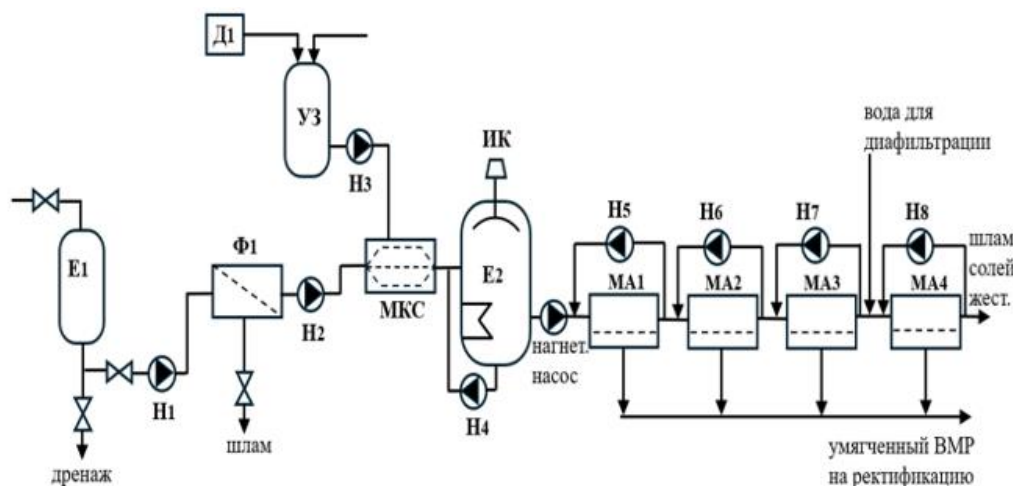


Рисунок 14 – Функциональная блок-схема процесса умягчения ВМР мембранно-реагентным методом

Исходный ВМР после газожидкостного сепаратора в непрерывном режиме поступает на установку через буферную емкость E1. Насос N1 с регулируемым расходом подает ВМР на фильтр грубой очистки Φ1 для удаления из раствора возможных механических загрязнений, из скважины.

Отфильтрованный ВМР насосом N2 подается в мембранный контактор-смеситель MKC, где в него с гарантированным точным расходом вводится раствор АД. Насос-дозатор N3 забирает раствор АД из аппарата УЗ, в котором происходит растворение сухой соли тринатрийфосфата в умягченном и освобожденном от метанола кубовом остатке ректификации, подаваемом с конца схемы. Аппарат УЗ снабжен ультразвуковым кавитатором, который кардинально сокращает время растворения АД.

Раствор АД готовится в аппарате УЗ с постоянной концентрацией и дозирование его автоматически поддерживается насосом N3 в зависимости от расхода осветленного ВМР. Химическая модификация ВМР происходит в аппарате MKC, общий вид которой представлен на рисунке 15.

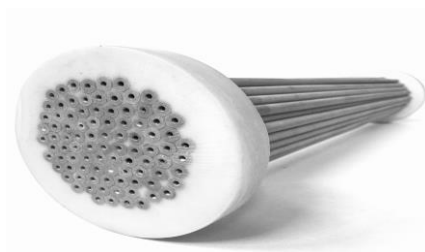


Рисунок 15 – Мембранный модуль аппарата МКС

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.

Концентрирование коллоидной фракции будет происходить 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.

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.

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 4).

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 – минеральные кислоты.

Таблица 4 – 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

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.

Таблица 5 – Характеристики раствора и сухого продукта

Параметр	Единица измерения	Значение
Плотность исходного раствора	кг/м ³	1115
Насыпная масса сухого продукта	кг/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

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".

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.

3. Высушенная на гранулах пленка продукта интенсивно измельчается в процессе отделения от поверхности гранул инертного материала, что связано со свойствами этого продукта.

4. 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

По результатам выполненных исследований сформулированы следующие **выводы**:

1. Показано, что метод реагентно-мембранного разделения эффективен для умягчения водно-спиртовых растворов с высоким солесодержанием.

2. Оптимизированы параметры химической модификации целевых компонентов - выбор реагента, температура процесса, условия дозирования и ввода реагента.

3. Оптимизированы параметры мембранного концентрирования модифицированных целевых компонентов выбор мембран, температурные и гидродинамические параметры, давление, степень концентрирования, глубина умягчения, потери спирта.

4. Показана возможность предоставления блокирования мембран в процессе концентрирования солей жесткости за счет ИК - облучения на стадии химической модификации целевых компонентов.

5. Показана возможность кондиционирования концентратов модифицированных солей жесткости для их использования в качестве химических умягчителей.

6. Разработана технологическая схема блока умягчения водно-метанольного раствора газодобычи в качестве исходных данных для создания промышленной установки в ООО "Газпром проектирование".

Сформулированы рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ

1. Со Тхурейн. Методическое обоснование и выбор технологии очистки артезианских вод Республики Союз Мьянма / Лин Маунг Маунг, Хтет Аунг, Со Тхурейн, Д. В. Парусов,

- Г. Г. Каграманов, Е. Н. Фарносова // Экология и промышленность России. – 2021. – Т. 25. – № 8. – С. 34-39. (**Scopus, GeoRef**)
2. Со Тхурейн. Гибридная технология извлечения солей жесткости: Реагентно-мембранное разделение / А.А. Свитцов, Л. Е. Копылова, Лин Маунг Маунг, Со Тхурейн // Химическая промышленность сегодня. 2021, №2. С. 60–65. (**Chemical Abstracts**)
 3. Со Тхурейн. Мембранное разделение многокомпонентных водных растворов / А. А. Свитцов, Со Тхурейн, В. Д. Соболев, Лин Маунг Маунг // Водоснабжение и санитарная техника, 2024, № 3. С.41-46. (**Chemical Abstracts**)
 4. Со Тхурейн. Реагентно-мембранное разделение многокомпонентных водных растворов / А. А. Свитцов, Н. Н. Кисленко, Со Тхурейн, П. Е. Емельянов // Научный журнал российского газового общества. 2024. № 1(43). С.148-153. (**РИНЦ**)
 5. Со Тхурейн. Мембранно-реагентное умягчение воды / А.А. Свитцов, Зидан О.Д., Со Тхурейн // MODERN SCIENCE. 2020, №12–5. С.25-30. (**РИНЦ**)
 6. Со Тхурейн. Реагентно-мембранное разделение для умягчения воды / А. А. Свитцов, Н. Н. Кисленко, Со Тхурейн, П. Е. Емельянов // Международная Научно-Практическая Конференция. Тезисы докладов г. Волжский. – 2021. – С.213-218.
 7. Со Тхурейн. Очистка подземных вод от соединений железа и марганца методом ультрафильтрации / Хтет Аунг, Со Тхурейн, Лин Маунг Маунг, Г.Г. Каграманов // XXXVII Международная конференция молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2023». – 2023.– С. 14–17.
 8. Со Тхурейн. Эффективность ультрафильтрации при очистке подземных вод Мьянмы от соединений железа и марганца / Хтет Аунг, Лин Маунг Маунг, Со Тхурейн, Г.Г. Каграманов // Материалы XX Международной научно-практической конференции, Уфа, «Наука, образование, производство для противодействия техногенным угрозам и решения экологических проблем (Техносферная безопасность-2023)». – 2023. – С. 410-414.
 9. Со Тхурейн. Умягчение воды реагентно – мембранным методом / Со Тхурейн, Хтет Аунг, Лин Маунг Маунг, А.А. Свитцов // Материалы XX Международной научно-практической конференции, Уфа, «Наука, образование, производство для противодействия техногенным угрозам и решения экологических проблем (Техносферная безопасность-2023)». – 2023. – С. 397-400.

10. Со Тхурейн. Влияние технологических параметров на эффективность разделения ультрафильтрационной мембраны при удалении железа и марганца / Хтет Аунг, Со Тхурейн, Лин Маунг Маунг, Г.Г. Каграманов // Сборник статей по материалам международной научно-практической конференции, Севастополь «Экологическая, промышленная и энергетическая безопасность – 2023». – 2023. – С. 259–262.
11. Со Тхурейн. Удаление солей жесткости воды методом реагентно-мембранного умягчения / Со Тхурейн, Хтет Аунг, Лин Маунг Маунг, А.А. Свитцов // Сборник статей по материалам международной научно-практической конференции, Севастополь «Экологическая, промышленная и энергетическая безопасность – 2023». – 2023. – С. 229–232.
12. Со Тхурейн. Умягчение воды реагентно-мембранным методом / А.А. Свитцов, Со Тхурейн // Сборник материалов XII международного водно-химического форума «XII международный водно-химический форум». г. Минск. – 2024. – С. 43–46.