

ЕКОЛОГІЯ

УДК 519.6:681.3

РЯБЦЕВ Г. Л., к.т.н., доц.; КУКОБА С. В., магістрант
Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»

КОНЦЕНТРУВАННЯ РОЗЧИНУ ХЛОРИДУ АМОНІЮ НА МЕМБРАНАХ МФФК І ПВХ

Проаналізовано можливість концентрування розчину хлориду амонію на мікрофільтраційних мембранах МФФК і ПВХ контактною мембранною дистиляцією. Визначено найкращі умови концентрування.

Ключові слова: мембрана, концентрування, питома продуктивність, ступінь відбору пермеату.

© Рябцев Г. Л., Кукоба С. В., 2013.

Постановка проблеми. В Україні існує значна кількість підприємств, відходи яких, зокрема високомінералізовані стічні води, скидають у навколишнє середовище без очищення. Існує декілька способів очищення такої води: випарювання, дистиляція тощо. Однак ці методи мають низку недоліків. Насамперед, це високі енергетичні затрати на випарювання вихідного розчину. Обладнання, що використовують у цих процесах, є достатньо складним в експлуатації та обслуговуванні. Тому для очищення високомінералізованих стічних вод запропоновано застосовувати контактну мембранну дистиляцію [1].

Мембранна дистиляція – це процес розділення рідких систем, що полягає у випаровуванні леткого компонента розчину (звичай, води) крізь пори полімерної мембрани з конденсацією його на протилежному боці цієї мембрани. Термін «контактна мембранна дистиляція» (КМД) застосовують до процесів, що мають такі характеристики:

- мембрана є пористою і не змочуваною;
- у порах мембрани відсутня капілярна конденсація;
- крізь пори мембрани переноситься лише пара;
- обидва боки мембрани безпосередньо контактують із рідиною;
- рушійною силою масоперенесення є градієнт парціального тиску в паровій фазі.

Контактна мембранна дистиляція має переваги, що компенсують недоліки інших процесів очищення. По-перше, процес відбувається за атмосферного тиску і невисоких температур (температура «гарячого» розчину становить близько 70 °С, «холодного» – до 30 °С). По-друге, КМД забезпечує вищий ступінь очищення, дозволяючи повертати дистилят і концентрат у технологічний процес.

У світі вже існують установки для реалізації процесу КМД, попри те, що він є досить новим (перші спроби впровадження стосуються початку 1980-х). Промислові установки розробляють, головним чином, ФРН, США і Нідерланди. Перші спроби в цьому напрямку відомі і в нашій країні. Так, авторами розроблено проекти мембранних установок УКМД, споряджених мембранами марки МФФК-3, і призначених для очищення високомінералізованих стічних вод.

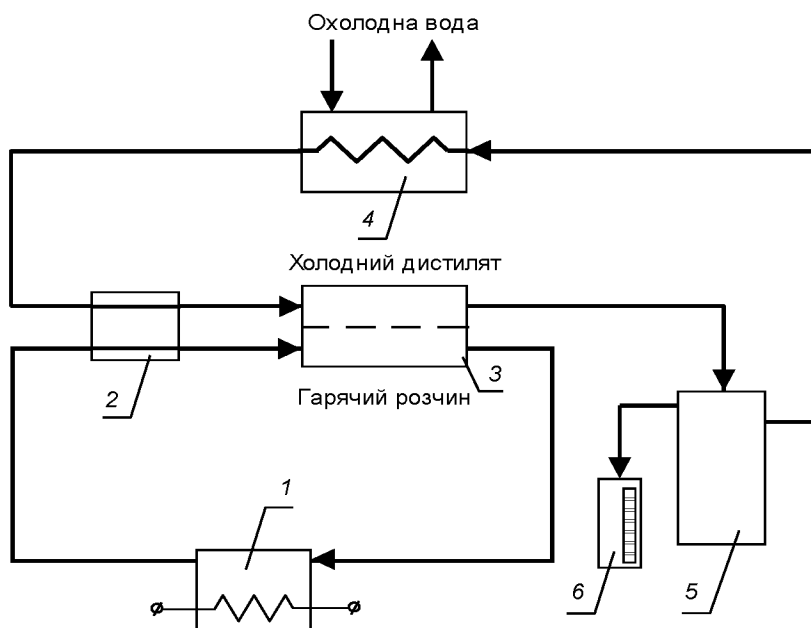
Поряд із численними перевагами, процес КМД має кілька недоліків. Головний із них – невисока продуктивність процесу, що становить близько 5...15 л/(м² · год). З огляду на це, дуже важливим є дослідження мембранної дистиляції з метою розроблення нових ефективних установок і високопродуктивних мембран, оскільки контактна мембранна дистиляція завдяки своїй екологічній чистоті й високій економічності є дуже перспективним способом очищення води та концентрування цінних сполук, що містяться в ній.

Аналіз попередніх досліджень. Останнім часом кількість публікацій, присвячених дослідженню КМД зростає [1]. Зокрема, в Україні КМД впроваджено у виробництві лактози [2]. При цьому встановлено, що застосування КМД дозволяє сконцентрувати ультрафільтрат молочної сироватки до вмісту сухих речовин 50...58 %. Підтверджено також можливість застосування мембранної дистиляції для утилізації післяспиртрової зернової барди [3].

Метою статті є вибір найкращих умов концентрування контактною мембранною дистиляцією водного розчину хлориду амонію, що є основною складовою стічних вод газозбірників коксового виробництва.

Опис експериментальної установки. Дослідження здійснювали на лабораторній установці проточного типу (рис. 1). Розчин хлориду амонію нагрівали у термостаті 1 від 20 до 60 °С і за допомогою перистальтич-

ного насоса 2 подавали до гарячої камери мембранної комірки 3. Одночасно дистильована вода зі збірника 5 крізь водяний холодильник 4 потрапляла до холодної камери мембранної комірки.



1 – термостат; 2 – перистальтичний насос; 3 – мембранна комірка; 4 – водяний холодильник;
5 – збірник дистилату; 6 – мірник

Рисунок 1 – Принципова схема експериментальної установки проточного типу

Нагрітий до температури 60 °С вихідний розчин (гарячий) подавали з одного боку гідрофобної мікропористої мембрани. Уздовж іншої сторони мембрани рухається нагрітий до 20 °С (холодний) розчинник. Оскільки матеріал мембрани не змочується рідиною (мембрана гідрофобна), а розміри її пір достатньо малі (1 мкм і менше), то рідка фаза в пори мембрани не проникає. Пара, що випаровується з поверхні мембрани, (поверхнею випаровування в цьому випадку є меніски розчину, що утворюються на вході в порах), проникає в пори мембрани, дифундує крізь шар повітря в пори і конденсується на поверхні менісків холодної рідини. При цьому в порах створюється розрідження, що прискорює процес випаровування й підвищує його ефективність.

Методика досліджень. Розчин, що концентрувався, та дистильовану воду подавали в гарячу й холодну камери мембранної комірки за допомогою перистальтичного насоса продуктивністю 17 л/год. Температуру в гарячій камері регулювали за допомогою термостата, в холодній – водяного холодильника.

Конструкція мембранної комірки з робочою площею мембрани 7,5 см² передбачала можливість змінення висоти мембранного каналу. Було проведено експерименти з висотою мембранного каналу 4,6 і 1,5 мм, що дозволило створити лінійні швидкості потоку 0,015 і 0,047 м/с відповідно.

Протягом експерименту вимірювали температури в гарячій і холодній камерах і тривалість відбирання 10 мл дистилату. Об'ємну питому продуктивність мембрани визначали за формулою $j = \Delta V / (F \Delta t)$, де ΔV – збільшення об'єму дистилату за цикл, л; F – площа поверхні мембрани, м²; Δt – тривалість циклу, с. Ступінь концентрування визначали за технологічно виправданою продуктивністю процесу за пермеатом.

Для мембранного розділення використовували мікрофільтраційні мембрани марок МФФК і ПВХ російського виробництва. Вибір цих марок пояснюється тим, що вони задовольняють усім вимогам, що висуваються до дистильційних мембран: мають гідрофобний активний шар, достатньо високі термо- й теплостійкість в агресивних водних середовищах, низьку теплопровідність, вузький розподіл пір за розміром і загальну пористість 30...80 %. Окрім того, ці мембрани випускають серійно.

Обговорення результатів досліджень. На першому етапі вибирали найкращу мембрану за її питомою продуктивністю (табл. 1). Для вибору мембрани встановлювали такі умови експерименту: розташування мембранної комірки – горизонтальне, активним шаром до гарячої камери; лінійна швидкість потоку в камерах – 0,015 м/с; температура гарячої камери – 60 °С, холодної – 20 °С.

Таблиця 1 – Залежність питомої продуктивності мембран від ступеня відбору пермеату

Ступінь відбору пермеату, %	Масова частка хлориду амонію в розчині, %	Питома продуктивність, л/(м ² · год), мембрани марки				
		МФФК-2	МФФК-3	МФФК-4	ПВХ-0,25	ПВХ-0,5
0,0	15,0	–	–	–	–	–
8,8	16,5	7,9	12,7	11,9	9,5	11,2
17,1	17,8	7,0	11,6	8,2	8,9	10,3
24,0	18,8	6,5	10,5	7,5	8,0	9,7
34,3	21,9	5,2	9,9	6,3	7,8	8,3
43,1	23,5	5,0	9,0	6,0	6,7	8,0
50,1	26,2	–	8,8	–	6,3	–
54,3	28,5	–	8,6	–	6,0	–

Аналіз одержаних даних дозволив зробити такі висновки:

- контактну мембранну дистиляцію на мембранах марок МФФК і ПВХ можна використовувати для концентрування водного розчину хлориду амонію;
- найбільшу питому продуктивність серед мембран розглянутих марок мають мембрани МФФК-3 (у середньому 10 л/(м² · год));

– на першому етапі процес концентрування водного розчину хлориду амонію можна здійснювати з

Далі досліджували вплив геометричних параметрів мембранної чарунки на продуктивність контактної мембранної дистиляції (табл. 2 і 3). Під час вибору орієнтування мембрани враховували асиметричність її пористої структури за перерізом. Тому мембрани встановлювали по чергово вертикально і горизонтально, активним шаром до гарячої камери і активним шаром до холодної камери. Дослідження здійснювали на дистильованій воді за лінійної швидкості потоку в камерах – 0,015 м/с і температур гарячої і холодної камери – 60 і 20 °С.

Таблиця 2 – Вплив орієнтування мембрани МФФК-3 на продуктивність мембранної дистиляції

Орієнтування мембрани	Розташування комірки	Питома продуктивність мембрани, л/(м ² · год)
Активним шаром до гарячої камери	горизонтальне	19,2
	вертикальне	18,0
Активним шаром до холодної камери	горизонтальне	10,4
	вертикальне	7,4

Таблиця 3 – Вплив розташування мембранної чарунки на продуктивність мембранної дистиляції при концентруванні водного розчину хлориду амонію

Ступінь відбору пермеату, %	Масова частка NH ₄ Cl, %	Питома продуктивність, л/(м ² · год), мембрани			
		МФФК-3		ПВХ-0,5	
		вертикальне розташування		гаряча камера знизу	
8,0	16,5	13,9	15,1	13,9	19,5
16,9	17,8	12,5	15,4	13,8	19,1
25,2	19,0	13,2	13,4	13,8	18,5
34,3	21,2	12,5	12,0	13,3	17,7
42,1	23,5	12,2	9,7	12,1	16,0
50,2	25,8	11,7	8,7	9,6	14,0
67,0	34,4	9,2	5,8	8,5	6,8
75,2	42,5	5,9	1,6	7,5	5,2

Установлено, що продуктивність мембран МФФК за пермеатом у разі орієнтування мембрани активним шаром до гарячої камери є більшою, аніж у разі зворотного орієнтування. Продуктивність мембран МФФК і ПВХ за пермеатом у цілому вища у разі їх горизонтального орієнтування.

Вибираючи температурний режим, установлювали такі умови: розташування мембранної комірки – вертикальне; лінійна швидкість потоку в камерах – 0,015 м/с. Вплив температурного режиму на продуктивність досліджували для мембрани ПВХ-0,5 (табл. 4).

Таблиця 4 – Вплив температурного режиму на продуктивність мембрани ПВХ-0,5 при концентруванні водного розчину хлориду амонію

Ступінь відбору пермеату, %	Концентрація розчину, % мас.	Продуктивність за пермеатом, л/(м ² · год), за максимального перепаду температур,		
		40 °С		30 °С
		і температури в гарячій камері, °С		
		60	50	60
8,8	16,5	11,4	10,4	11,0
17,1	17,8	11,2	8,4	10,6
24,0	18,8	11,2	7,5	9,5
34,3	21,9	10,6	6,7	8,8
43,1	23,5	9,7	5,6	8,6
50,1	26,2	9,5	5,4	–
54,3	28,5	9,8	5,2	–

Установлено, що продуктивність процесу за пермеатом зростає при збільшенні різниці температур між гарячою й холодною камерами. Водночас, якщо різниця температур однакова, продуктивність дещо вища у випадку, коли холодна камера має велику температуру.

Оскільки максимальна продуктивність досягається за максимально можливою різницею температур, за робочий режим був запропоновано такий: температура в гарячій камері – 60 °С; температура в холодній камері – 20 °С.

Для встановлення можливості концентрування водного розчину хлориду амонію контактною мембранною дистиляцією, визначення продуктивності мембран марки МФФК і вибору ступеня концентрування проведено серію експериментів за визначених вище умов: розташування мембран МФФК-3 – горизонтальне (гарячий напірний канал знизу); швидкості гарячого й холодного потоків у напірних каналах – 0,047 м/с; температура гарячого розчину – 60 °С; дистильованої води – 20 °С (табл. 5). Вибір мембрани МФФК-3 для концентрування пояснюється тим, що попередні експерименти показали її найвищу продуктивність серед мембран марок МФФК і ПВХ.

Таблиця 5 – Залежність продуктивності мембрани від ступеня відбору пермеату

Ступінь відбору пермеату, %	Масова частка NH ₄ Cl у водному розчині, %	Питома продуктивність мембрани МФФК-3, л/(м ² · год)
0,0	25,2	–
4,4	26,1	14,5
8,8	26,9	12,7
12,9	27,9	11,9
17,5	28,7	13,2
26,3	31,5	12,0
30,8	32,3	11,8
35,6	34,2	10,9
40,2	36,0	10,4
44,6	37,3	9,8
48,7	39,5	8,8
52,9	42,0	8,1
57,8	43,9	7,9
62,0	46,7	6,7

Аналіз одержаних даних дозволяє зробити такі висновки: середня питома продуктивність КМД на мембрані МФФК-3 становить 10,6 л/(м² · год); концентрування можна здійснювати з достатньою продуктивністю до масової частки хлориду амонію 46...50 %.

Дослідження впливу гідродинаміки потоку здійснювали за таких умов: розташування мембранної комірки – горизонтальне, активним шаром до гарячої камери; температура гарячої камери – 60 °С, холодної – 20 °С. Використане устаткування дозволяло змінювати лінійну швидкість потоків лише в невеликих межах.

Попри це, навіть невелике збільшення швидкості, дозволяє суттєво збільшити продуктивність процесу за пермеатом (табл. 6).

Таблиця 6 – Вплив лінійної швидкості потоків у камерах комірки на продуктивність мембранної дистиляції при концентруванні водного розчину хлориду амонію на мембрані МФФК-3

Ступінь відбору пермеату	Концентрація розчину	Продуктивність за пермеатом, л/(м ² · год), за лінійної швидкості потоків у камерах	
		0,015 м/с	0,047 м/с
	% мас.		
8,8	16,5	13,9	16,7
17,1	17,8	13,8	17,0
24,0	18,8	13,8	16,3
34,3	21,9	13,3	16,2
43,1	23,5	12,1	15,8
50,1	26,2	9,6	15,2
54,3	28,5	9,5	13,6
66,7	34,7	8,5	11,4
75,0	41,5	7,5	8,5

Дані табл. 5 і 6 свідчать, що продуктивність концентрування різко падає із досягненням концентрації розчину 25 % мас. Проте, до концентрації 40 % мас. процес можна здійснювати з продуктивністю, прийнятною для мембранних процесів.

Висновки. Результати експериментальних досліджень концентрування розчину хлориду амонію контактною мембранною дистиляцією дозволяють надати такі рекомендації з конструювання промислового зразка мембранно-дистиляційного апарата:

- температурний режим: температура гарячої камери – 60 °С; температура холодної камери – 20 °С;
- лінійна швидкість потоку в камерах – не менше 0,05 м/с;
- мембрана – композиційна із співполімеру тетрафторетилену з вініліденфторидом на поліпропіленовій підкладці (марка МФФК-3);
- орієнтування мембрани – активним шаром до гарячої камери.
- конструкція модуля – плоскокамерний з горизонтальним розташуванням мембранних елементів.

Перспективи подальших досліджень. Роботи в цьому напрямку дасть змогу в подальшому використовувати контактну мембранну дистиляцію для концентрування надсмольних вод коксового виробництва, концентрування солей у воді газозбірників з одержанням розсолів з концентрацією солей до 400 г/л, а також для відпрацювання режимів концентрування води газозбірників за різних концентрацій солей. Концентрування вод газозбірників переслідує декілька основних цілей: очищення вод з високим солевмістом для їхнього багаторазового використання в технологічному процесі; перероблення високомінералізованих стічних розчинів з метою захисту навколишнього середовища; виділення цінних хімічних продуктів, зокрема хлориду амонію і сполук германію.

Надсмольні води коксового виробництва – перспективне джерело германієвої сировини. Хоча концентрація германія в них є незначною (близько 3 мг/л), його досить легко осадити дубовим екстрактом у виді таннідного комплексу. Потім, зруйнувавши органіку, нескладно одержати концентрат, що містить 45 % двоокису германію, що відновлюється воднем до чистого германію.

Список використаної літератури

1. *El-Bourawi M. S.* A framework better understanding membrane distillation separation process (Review) / M. S. El-Bourawi, Z. Ding, R. Ma, M. Khayet // *J. Membr. Sci.* – 2006. – V. 285 – P. 4-29.
2. *Змієвський Ю. Г.* Дослідження процесу контактної мембранної дистиляції в процесі виробництва лактози / Ю. Г. Змієвський, В. Г. Мирончук, Д. Д. Кучерук // *Харчова промисловість.* – 2011. – № 10. – С. 291-296.
3. *Мирончук В. Г.* Застосування мембранної дистиляції в процесі утилізації післяспиртової зернової барди / В. Г. Мирончук, Л. В. Корнієнко // *Обладнання та технології харчових виробництв : темат. зб. наук. пр. / голов. ред. О. О. Шубін ; Донец. нац. ун-т економіки і торгівлі ім. М. Туган-Барановського.* – 2011. – Вип. 27. – С. 131-135.

Надійшла до редакції 01.03.2013.

Riabtsev G. L., Kukoba S. V.

CONCENTRATION OF AMMONIUM CHLORIDE ON MFFK AND PVC MEMBRANES

Much attention to the problems of steady development of economy lately spared. The decision of this question is related to active introduction in industry of molecular and nanotechnology. They must replace outdated powerful and ecologically dangerous productions developed in Ukraine in soviet time, and provide our country a main place in the world division of labor. Membrane distillation belongs to such breach technologies.

Membrane distillation is a process of membrane separation of the liquid systems on molecular level, which consists in evaporation of volatile component solution through the pores of polymeric membrane and condensation of it on the opposite side of this membrane. The term 'contact membrane distillation' is applied to processes which have the following characteristics: the membrane must be porous and not moistened; there must be no capillary condensation within the membrane pores; only vapour should be transferred through the membrane pores; both sides of membrane must be in direct contact with the liquid; for each component the driving force of the mass transfer is the partial pressure gradient in the vapour phase.

The paper proposes an analysis of experimental data of membrane concentration of ammonium chloride on MFFK and PVC membranes, conclusions regarding the optimal choice of the membrane and the mode of application. Conclusions about the prospects for the application of this process in the future are formulated.

Keywords: membrane separation, contact membrane distillation, concentration of ammonium chloride.

References

1. El-Bourawi M. S. A framework better understanding membrane distillation separation process (Review) / M. S. El-Bourawi, Z. Ding, R. Ma, M. Khayet // J. Membr. Sci. – 2006. – V. 285 – P. 4-29.
2. Zmiievskiy Yu. H. Doslidzhennia protsesu kontaktnoi membranoi dystyliatsii v protsesi vyrobnytstva laktozy [Investigation of contact membrane distillation in the production of lactose] / Yu. H. Zmiievskiy, V. H. Myronchuk, D. D. Kucheruk // Kharchova promyslovist. – 2011. – # 10. – S. 291-296.
3. Myronchuk V. H. Zastosuvannia membranoi dystyliatsii v protsesi utylizatsii pisliaspyrtovoi zernovoi bardy [Application of membrane distillation in grain bards recovery] / V. H. Myronchuk, L. V. Korniienko // Obladnannia ta tekhnolohii kharchovykh vyrobnytstv : temat. zb. nauk. pr. / holov. red. O. O. Shubin ; Donets. nats. un-t ekonomiky i torhivli im. M. Tuhan-Baranovskoho. – 2011. – Vyp. 27. – S. 131-135.

УДК 502.7:504.05:665.612:658.26

ВДОВЕНКО С. В., асп.

Национальный авиационный университет Украины

АНАЛИЗ ТЕХНОЛОГИЙ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТЯНЫХ ШЛАМОВ НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИХ ЗАВОДОВ

Показана важность переработки нефтяных шламов. Определены наиболее важные исходные характеристики и проведен анализ технологий переработки нефтяных шламов, образующихся на нефтеперерабатывающих заводах. Функционально-стоимостной анализ базовых технологий утилизации нефтяных шламов показал, что наивысшую интегральную оценку имеет технология термодесорбции и трехфазного центрифугирования.

Ключевые слова: углеводороды, нефтеперерабатывающий завод, переработка нефтяного шлама, функционально-стоимостной анализ.

© Вдовенко С. В., 2013.

Постановка проблемы. Одним из наиболее опасных загрязнителей природной среды являются токсичные отходы антропогенного происхождения – нефтяные шламы (НШ), образующиеся, как побочный продукт нефтеперерабатывающих заводов (НПЗ). Эти отходы представляют собой сложные смеси переменного состава, включающие нефтяные углеводороды (как правило, в виде высококипящих мазутных фракций нефти), землю, песок, глину, механические включения, ил, воду, эмульсии и пр. В основном, НШ представ-