

ПРИМЕНЕНИЕ ПЛОТНОУПАКОВАННЫХ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ В ТЕХНОЛОГИИ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ ЖИДКИХ ОТХОДОВ ОТРАБОТАННЫХ СМАЗОЧНО- ОХЛАЖДАЮЩИХ ЖИДКОСТЕЙ

Исследовано применение по новому назначению плотноупакованных волокнистых материалов – бумаги подпергамент и вторичного ресурса на основе отработанного пожарного рукава в качестве фильтрующих элементов в процессе мембранного разделения. Показана перспективность данного направления развития мембранной технологии.



Введение

В настоящее время отмечается тенденция к упрощению мембранных технологий, совершенствованию аппаратов и установок на их основе, расширению области их применения. В зависимости от размеров пор мембран и необходимости задерживать те или иные загрязнения используют различные типы технологий.

Мембрана — объект, имеющий размер в одном измерении (толщину), значительно меньший, чем в двух других измерениях, через который осуществляется массоперенос, вызванный действием различных движущих сил.

Определяющей проблемой при реализации мембранных методов является разработка и изготовление полупроницаемых мембран.

При получении полупроницаемых мембран используют различные материалы — полимерные пленки, стекло, металлическую фольгу и др. Наибольшее распространение получили мембраны на основе различных по-

И.А. Храмова*, кандидат технических наук, доцент, ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

М.В. Шулаев, доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

лимеров. Поскольку первые исследования показали, что пленки, выпускаемые промышленностью для других целей, не обладают селективными свойствами, изготовление полимерных мембран осуществляется по специальным технологиям [1].

Существует несколько классификаций мембран.

I. Классификация по природе мембраны.

A. Природные мембраны:

1. живые (биологические) мембраны;
2. природные вещества — модифицированные и регенерированные.

B. Синтетические мембраны:

1. неорганические — металлические, керамические, стеклянные;
2. органические (полимерные) — пленки, трубки, полые волокна.

II. Классификация по структуре мембраны.

A. Пористые мембраны:

1. микропористые — прессованные порошки, микропористое стекло, микропористая керамика, микропористые се-

Адрес для корреспонденции: innakhramova@gmail.com

ребряные мембраны, ацетилцеллюлоза, нуклеопоры;

2. макропористые — фильтры для газов и жидкостей, миллиметровые фильтры, ультрафильтры.

В. Непористые мембраны:

1. неорганические — металлические пленки, стекло;

2. полимерные структуры — пленки, трубки, полые структуры, слоистые пленки;

С. Морфологическое различие:

1. кристаллические — неорганические (металлы, керамика), органические;

2. аморфные — стеклянные, полимерные.

Д. Жидкие мембраны:

1. мономолекулярная пленка жирной кислоты на поверхности воды;

2. жидкие капли, окруженные стабильной жидкой пленкой.

III. Классификация по применению мембран.

Здесь мембраны (газообразные, жидкие или твердые) располагаются в таких системах, как например, газ — мембрана — газ. Поскольку речь идет о применении мембран в процессах разделения жидкостей, рассмотрим системы жидкость — жидкость:

1. перенос газа из одной жидкой фазы в другую — устройства для консервации органов, насыщение крови кислородом;
2. осмотические процессы — обратный осмос, проницание через гель;
3. жидкие мембраны — селективный поток через жидкую пленку.

IV. Классификация по механизму мембранного действия.

А. Адсорбционные мембраны:

1. микропористые мембраны — пористые фильтры Викор, активированный уголь, силикагель и т.п.;
2. реакционные мембраны — материал, содержащийся в мембране, взаимодействует с одним из проникающих компонентов.

В. Диффузионные мембраны:

1. полимерные мембраны — диффузионная растворимость потока газа;
2. металлические мембраны — диффузия газового потока в атомарном состоянии;
3. стеклянные мембраны — молекулярное состояние газового потока или родственные явления.

С. Ионообменные мембраны:

1. катионообменные смолы;
2. анионообменные смолы.

Д. Осмотические мембраны:

Ключевые слова: мембранное разделение, плотноупакованные волокнистые материалы, смазочно-охлаждающие жидкости

1. обычные осмотические мембраны;
2. обратноосмотические мембраны;
3. электроосмотические мембраны.

Е. Неселективные мембраны (инертные):

1. сплавленное стекло;
2. фильтры, сетки [2].

В процессе микрофильтрации и ультрафильтрации применяются мембраны с открытой пористостью. Для пористых микрофильтрационных и ультрафильтрационных мембран выбор материала не определяет напрямую характеристики разделения, потому что главным фактором для частиц молекулярного размера является размер пор или распределение пор по размерам. Важными факторами при выборе материала являются требования процессов производства мембраны и химическая или термическая устойчивость мембраны [3].

Из многочисленных требований к мембранам целесообразно выделить несколько общих, характерных для всех типов мембран:

- ♦ высокая разделяющая способность (селективность);
- ♦ высокая удельная производительность (проницаемость);
- ♦ химическая стойкость (инертность) к действию среды разделяемой системы;
- ♦ неизменность характеристик в процессе эксплуатации;
- ♦ достаточная механическая прочность, отвечающая условиям монтажа, транспортирования и хранения мембран;
- ♦ низкая стоимость.

Для всех типов мембран, независимо от вида процесса разделения, сочетание высокой разделяющей способности и высокой удельной производительностью является необходимым требованием.

Материалы и методы исследований

В последнее время большое внимание уделяется поиску дешевых и перспективных мембранных материалов для конкретного объекта.

Так, мембраны из волокнистых материалов имеют высокую удельную поверхность и пористость, обладают гибкостью и могут эффективно использоваться для фильтрации и сепарации газов и жидкостей, в том числе для очистки воды. Такие волокнистые материалы могут обеспечить удаление микрочастиц, но не наноразмерных примесей, поскольку поры в них довольно больших размеров. Меняя диаметр волокон, можно с высокой точностью

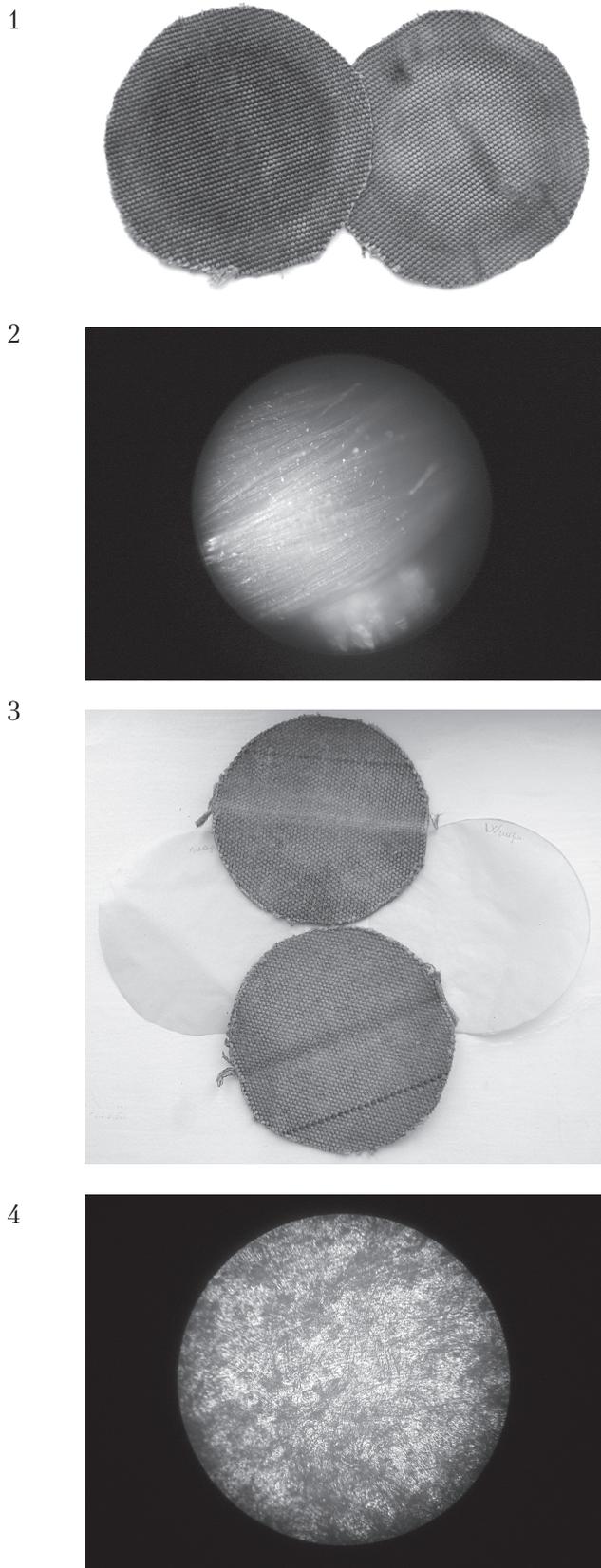


Рис.1. Используемые в работе плотноупакованные волокнистые материалы:

- 1 — материал напорного пожарного рукава, отделенный от резиновой камеры; 2 — материал напорного пожарного рукава под микроскопом ($\times 60$); 3 — льняной материал пожарного рукава и бумага «подпергамент»; 4 — материал бумаги подпергамент под микроскопом ($\times 60$)

регулировать пороговый размер пропускаемых частиц. Следовательно, такие мембраны годятся не только для очистки воды. Их можно применять для выделения из смеси частицы одного определённого размера (в диапазоне от десяти до нескольких сотен нм).

Поскольку в настоящее время промышленность производит, главным образом, пористые полимерные мембраны, известно также применение жидких и стеклянных мембран в процессе разделения жидкостей, было принято решение исследовать существующие плотноупакованные волокнистые материалы и рассмотреть возможность их применения по новому назначению в процессе разделения жидких смесей.

После проведенного обзора волокнистых материалов, используемых в различных отраслях промышленности, и исходя из требований, предъявляемым к мембранам, в качестве экспериментальных мембранных материалов были выбраны *материал пожарного рукава и бумага подпергамент*.

В настоящее время выпускаются (или находятся в эксплуатации) напорные рукава различных типов: прорезиненные; латексированные; с двухсторонним полимерным покрытием; пластмассовые армированные; льняные и льноджутовые; рукава на рабочее давление 3,0 МПа.

В работе были использованы *рукава из льняного материала (ГОСТ 472-75) и прорезиненные (ГОСТ 7877-75)*, для применения которых была отделена резиновая камера от армирующего каркаса (рис. 1). Кроме того, материал прошел стадию предварительной промывки. Согласно [4] исходный материал может выдерживать давление 2,0 МПа. Схемы расположения конструктивных элементов прорезиненных напорных рукавов «Универсал», используемых в работе, приведены на рис. 2.

Материал гибкого трубопровода напорного пожарного рукава «Универсал» (диаметром 51 мм) можно рассматривать как подложку и как динамическую мембрану (мембрана образуется непосредственно при фильтровании раствора через пористый материал пожарного рукава в результате сорбции дисперсных частиц поверхностью подложки). Для снижения затрат был использован отработанный (использованный) пожарный рукав, т.е. в данном случае его можно рассматривать как вторичный материальный ресурс.

Бумага подпергамент ГОСТ 1760-86, ТУ 5434-001-52162999-2000 марки П, жиростойкая без поверхностной обработки (рис. 1), об-

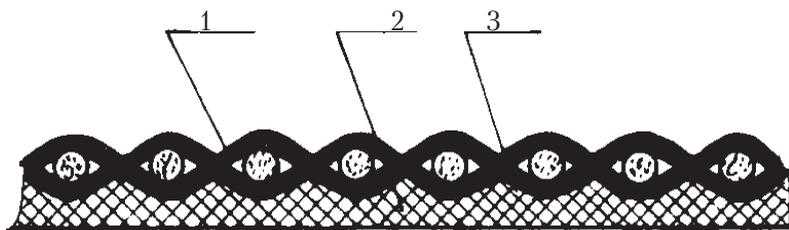


Рис. 2. Схема конструкции прорезиненного рукава:
1 — армирующий каркас, 2 — резиновая камера,
3 — клеевой слой.

ладающая относительным сопротивлением продавливанию не менее 260 кПа (2,6 кгс/см²), прочностью на излом при многократных перегибах (число двойных перегибов) в среднем по двум направлениям не менее 180 кПа (1,8 кгс/см²). Область применения — пищевая промышленность (для жирных, маслянистых и горячих пищевых продуктов). Фактура подпергамента марки П, небеленого — бумага светло-бежевого цвета (может различаться насыщенностью тонов), тонкая, шершавая на ощупь, сворачиваемая с характерным хрустом. Подпергамент при поджигании не горит, а тлеет. Подпергамент изготавливается из небеленой целлюлозы из хвойной древесины [5].

При микроскопировании (рис. 1) можно увидеть, что оба исследуемых материала представляют собой волокнистую структуру различного типа. Волокна различного диаметра упакованы как в продольном, там и в поперечном и косом направлениях, образуя слои различной толщины, что придает материалам особую плотность структуры.

Объектом исследования служили отработанные смазочно-охлаждающие жидкости (**СОЖ**) — полусинтетические («Автокат Ф-78», ТУ 6-14-865-85) и водоэмульсионные («Эмульсол-Т», ТУ 6-14-254-87), которые были выбраны в результате проведенного анализа состояния водных объектов г. Казани [6].

Таблица 1

Результаты мембранного разделения различных видов отработанных СОЖ на фильтрующем элементе на основе материала пожарного рукава

вид СОЖ	ХПК нач., мг/дм ³	ХПК пермеата, мг/дм ³	R, %
Автокат-1	11000	3600	67,3
Автокат-2	3400	2800	17,6
Эмульсол-1	7000	2400	65,7

Автокат — полусинтетическая СОЖ, применяется в виде 3-7%-ной водной эмульсии при лезвийной и абразивной обработке чугунов, сталей и алюминиевых сплавов. Автокат представляет собой смесь масла (содержание масла около 65%), эмульгаторов, ингибиторов коррозии и биоцидной присадки.

Эмульсол Т — универсальная водосмешиваемая эмульсионная (эмульгируемая) СОЖ, применяется в виде 3-10%-ной водной эмульсии при холодной прокатке сталей, обработке резанием сталей и чугунов. Эмульсол Т — смесь триэтаноламиновой соли олеиновой кислоты и минерального масла.

Концентрацию загрязняющих веществ определяли по значению ХПК, которое показывает общую загрязненность, титриметрическим методом.

Значение селективности R , характеризующее разделяющую способность мембран, определяли по формуле:

$$R = \frac{ХПК_{нач} - ХПК_{пермеата}}{ХПК_{нач}} * 100\% \quad (1)$$

Результаты и их обсуждение

Испытуемые материалы подверглись исследованиям по определению возможности их применения для разделения жидкого отхода отработанных СОЖ. Испытания проводились на разработанном лабораторном мембранном модуле [7].

Проведены исследования по определению селективности фильтрующего материала отработанного пожарного рукава для различных видов отработанных СОЖ. Результаты приведены в табл. 1.

Из анализа полученных результатов следует, что материал пожарного рукава может быть использован либо в качестве подложки (для предотвращения повреждений мембраны о металлическую сетку), либо на стадии предварительной очистки, а также для предотвращения загрязнения самой полимерной мембраны. Кроме того, селективность будет зависеть от состава исходной СОЖ. Так, для Автоката-1 и Эмульсола-1 селективность составила около 65%, а для Автоката-2 была низкой и составила 17%, что объясняется различным составом отработанных СОЖ. Общим моментом для всех объектов исследования является то, что в пермеат будут проходить компоненты СОЖ с низкой молекулярной массой. Следует также отметить, что материал изношенного пожарного рукава является доступным и дешевым материалом.

Таблица 2

Результаты мембранного разделения водоэмульсионных СОЖ на фильтрующем элементе на основе материала пожарного рукава

ХПК нач, мг/дм ³	Эмульсол							
	36500	20000	8200	4100	3900	3600	3500	3100
ХПК пермеата, мг/дм ³	20125	18875	7450	3725	1700	1800	2300	2000
R, %	44,9	5,6	9,1	9,1	56,4	50,0	34,3	35,5

Проведены эксперименты по мембранному разделению отработанных водоэмульсионных СОЖ с различными начальными значениями ХПК с использованием фильтрующего материала пожарного рукава. Полученные результаты представлены в *табл. 2*.

Как показывают результаты данной серии экспериментов, материал пожарного рукава может быть использован в качестве мембранного элемента, но все же показатели селективности невысоки. Кроме того, полученные результаты свидетельствуют о том, что данный фильтрующий элемент может рассматриваться как динамическая мембрана. Селективность мембранного разделения в данном случае была тем больше, чем больше начальное значение ХПК, т.е. можно сделать вывод, что данный фильтрующий элемент задерживает основную компоненту эмульсолов — нефтяные масла. Это наглядно показывают значения селективности: 45% — при начальном значении ХПК 37000 мг/дм³, до 10% — при снижении значения ХПК. Таким образом, исходя из полученных результатов предлагается в дальнейшем использовать этот материал в качестве

Таблица 3

Результаты мембранного разделения отработанных водоэмульсионных СОЖ

ХПК нач., мг/дм ³	на фильтрующем элементе из материала пожарного рукава с бумагой подпергамент					на фильтрующем элементе из материала пожарного рукава после терморегенерации с бумагой подпергамент		
	7400	3300	2900	2000	1300	2000	2000	2000
ХПК пермеата, мг/дм ³	1900	400	100	0	50	300	400	400
ХПК концентрата, мг/дм ³	33000	16000	15600	10000	4900	20500	22000	24000
R, %	74,3	87,9	96,6	100,0	96,2	85,0	80,0	80,0

подложки, что должно обеспечить увеличение селективности процесса разделения.

Далее проведена серия экспериментов по определению селективности фильтрующего материала — подпергамент, который обладает жиростойкими свойствами (способен пропускать воду только с одной стороны), что важно, т.к. в состав эмульсолов входят минеральные масла. Таким образом, его назначение — предотвращение быстрого забивания материала пожарного рукава. Поскольку заранее можно предсказать, что сама бумага подпергамент при соприкосновении с металлической сеткой будет приходить в негодность, то в качестве подложки уже на этом этапе был использован материал пожарного рукава. Результаты экспериментов представлены в *табл. 3*. Объем подаваемой сточной воды 1 дм³.

Как и прогнозировалось ранее, селективность процесса разделения возросла и составила 74–99% в зависимости от начального значения ХПК отработанных СОЖ. Кроме того, в данной серии экспериментов, благодаря особым свойствам бумаги подпергамент, удалось собрать концентрат со значением ХПК от 5000 до 33000 мг/дм³.

В процессе разделения растворов с помощью полупроницаемых мембран через мембрану преимущественно проходит растворитель. При этом концентрация растворенного вещества в пограничном слое у поверхности мембраны увеличивается. Повышение концентрации происходит до тех пор, пока под действием возникающего градиента концентраций между поверхностью мембраны и объемом раствора не установится динамическое равновесие.

В связи с тем, что в работе в качестве объекта исследования представлены жидкие отходы отработанных СОЖ, компонентами которых являются органические вещества, которые возможно сжигать, то было принято решение опробовать термическую регенерацию без предварительной промывки фильтров, поскольку большая часть компонентов СОЖ, за-

держивающихся фильтрующим элементом не смешивается с водой без внесения специальных веществ.

В ходе экспериментальных исследований была проведена термическая регенерация волокнистого материала пожарного рукава. Регенерация проводилась при температуре 150 °С в течение 1-2 ч. В связи с этим необходимо было провести исследование характеристик и свойств материала после его регенерации.

Проведены сравнительные исследования с использованием в качестве фильтрующего элемента регенерированного материала пожарного рукава в сочетании с бумагой подпергамент. Результаты представлены в *табл. 3*.

Вероятно, регенерация мембран происходит в результате того, что часть компонентов СОЖ окисляется в процессе термообработки (поэтому при регенерации мембранных элементов нужно предусмотреть газоотвод), другая часть загрязнений адсорбируется, спекается на поверхности мембраны. После термообработки эти загрязнения можно легко удалить механически. Таким образом, в данной серии экспериментов селективность мембранного разделения отработанных вододисперсионных СОЖ составила 80%, значение ХПК пермеата или очищенной воды 400 мг/дм³, т.е. регенерацию материала пожарного рукава возможно проводить термическими методами и затем вновь возвращать его в технологический процесс очистки.

Заключение

Таким образом, в ходе экспериментальных исследований предложен мембранный способ, который впервые осуществляется на основе фильтрации жидкости через плотноупакованный волокнистый материал, об-

работанный дополнительно химическими и физическими способами для образования на поверхности материала структуры мембранного типа.

Показано, что оба критерия обоснованного выбора того или иного процесса разделения (разделение должно быть осуществимо технически и экономически) выполняются. Исходя из полученных результатов, можно сделать вывод, что промышленное изготовление мембранных материалов из плотноупакованных волокнистых материалов на основе целлюлозы, льна и латекса является перспективным направлением развития мембранной технологии.

Литература

1. Дытнерский Ю.И. Обратный осмос и ультрафильтрация. М.: Химия, 1978. 352 с.
2. Тимашев С.Ф. Физико-химия мембранных процессов. М.: Химия, 1988. 240 с.
3. Дытнерский Ю.И. Баромембранные процессы. Теория и расчёт. М.: Химия, 1986. 272 с.
4. Инструкция по эксплуатации пожарных рукавов: нормативные документы министерства внутренних дел России 02.02.94. Электронный ресурс: <http://www.0-1.ru/law/default.asp?doc=/norm/3/PISMO/InstrPoRu> (94).
5. Продукция: Подпергамент: Технические условия ГОСТ 1760-86. Электронный ресурс: <http://www.avangardbumaga.ru/page2/page222.html>.
6. Храмова И.А. Анализ экологического состояния водных объектов города Казани / И.А. Храмова, М.В. Шулаев // Вестник Казанского технологического университета. 2012. Т. 15. № 1. С. 259-265.
7. Храмова И.А. Разработка лабораторных мембранных модулей для исследования очистки сточных вод / И.А. Храмова, М.В. Шулаев, К.Г. Ипполитов, В.М. Емельянов // Вестник Казанского технологического университета. 2010. № 1. С. 273-279.

I.A. Khramova, M.V. Shulaev

APPLICATION OF CLOSE-PACKED FIBROUS MATERIALS FOR NEUTRALIZATION OF INDUSTRIAL LIQUID WASTES OF USED COOLANT-CUTTING FLUIDS

New direction of application of close-packed fibrous materials such as parchment imitation and used fire hoses as filtering elements in process of membrane separation was studied. Use perspectiveness of development of the membrane technology was demonstrated.

Key words: membrane separation, close-packed fibrous materials, coolant-cutting fluids.