

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ФИЛЬТРУЮЩЕЙ НАСАДКИ НА РАЗДЕЛЕНИЕ ЭМУЛЬСИЙ ВОДА — НЕФТЬ.

III. РАЗДЕЛИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПРИ РАЗЛОЖЕНИИ УСТОЙЧИВОЙ ВОДНО-МАСЛЯНОЙ ЭМУЛЬСИИ В КОАЛЕСЦИРУЮЩЕМ ФИЛЬТРЕ*

Ле Тхань Тхань, Н.К. Зайцев, Д. Георгиев, Н.Б. Ферапонтов, М.Г. Токмачев

Введение

Коалесцирующие фильтры — практические устройства, используемые для очистки воды от нефтяных и масляных загрязнений [1]. В предлагаемой работе приведены результаты проведенных исследований по разделению устойчивых эмульсий «вода в масле» в коалесцирующем фильтре с насадкой из целлюлозы. На основании полученных экспериментальных результатов и литературных данных обсуждаются механизм разделения, а также его связь со строением молекул целлюлозы. Предложено объяснение высокой эффективности целлюлозы как насадки в коалесцирующем фильтре для разделения эмульсий типа «вода в масле». Показано, что эффективность разделения зависит не только от выбора материала насадки, но и от способа упаковки этого материала. Перечислены факторы, влияющие на эффективность разделения. Предложено проводить априорный расчет размеров фильтра в зависимости от производительности по характеристической длине пути, необходимой для разделения эмульсии или по времени контакта эмульсии с насадкой.

Теоретическая часть

Согласно [2], процесс разделения эмульсии при фильтровании состоит из двух одновременно протекающих процессов — преобразования компонентов эмульсии и течения через слой насадки всех составных компонентов: эмульсии и выделившихся при ее разделении индивидуальных фаз. Проследим связь строения молекул целлюлозы с их возможным влиянием на компоненты эмульсии при контакте. Целлюлоза — это природный полисахарид, представляющий собой длинные цепи глюкозных единиц, каждая из которых связана β-глюкозидной связью с гидроксильной группой другого остатка глюкозы [3], при этом все ОН-группы находятся с внешней стороны шестичленных циклов и занимают экваториальное положение (рис. 1). Благодаря такому строению внешняя поверхность в полимерной молекуле целлюлозы обладает гидрофильными свойствами, а полости шестичленных циклов — гидрофобными. В связи с этим материалы из этого полимера набухают как в воде, так и в неполярных органических растворителях. По этой же причине целлюлоза является хорошим сорбентом как для воды, так и для углеводородной фазы, но при

этом сорбированные полимером растворители удерживаются на различных частях его поверхности.

При контакте со смесью воды и масла можно ожидать, что наиболее гидрофобная часть поверхности целлюлозы покрывается слоем масла, а наиболее гидрофильная часть — слоем воды. Как отмечено в [4], толщина и того и другого слоев не превышает нескольких молекулярных монослоев, но этого достаточно, чтобы сольватированная поверхность полимера при контакте с соответствующим растворителем обеспечивала полную смачиваемость свободным растворителем. Поскольку участки полимерных цепей, смоченные водой и органической фазой, находятся в разных местах, это создает предпосылки для разделения органической и водной фаз.

Модельная эмульсия была сильно стабилизирована путем использования поверхностно-активного вещества и не проявляла признаков расслоения в течение по крайней мере 30 дней. В то же время при прохождении такой эмульсии через фильтрующую насадку из целлюлозы наблюдалось быстрое разделение фаз, вплоть до выхода раздельных фаз из фильтра. Таким образом, существует некоторый механизм, который приводит к преобразованию эмульсии в раздельные фазы. Природа этого механизма является центральным предметом настоящей работы. В экспериментальной работе [6—8] по величине удельной электропроводности и по тесту с капанием эмульсии в воду показано, что использованная нами модельная эмульсия относится к типу «вода в масле»: жидкость с гидрофобными свойствами (далее «масло») является дисперсионной средой, а вода — дисперсной фазой. На рис. 2 показана фотография капли модельной эмульсии под обычным оптическим микроскопом. В принципе можно предполагать 3 возможных механизма: 1) селективное поглощение ПАВ молекулами целлюлозы; 2) коагуляция капель воды на поверхности волокон целлюлозы; 3) стимулированная коалес-

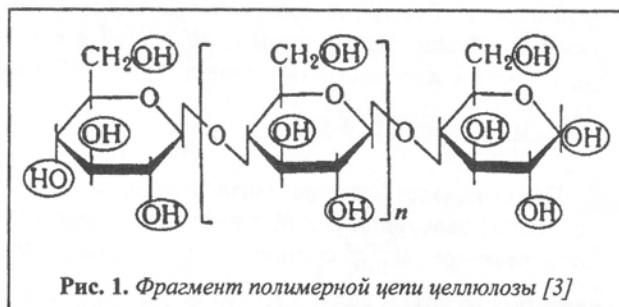


Рис. 1. Фрагмент полимерной цепи целлюлозы [3]

*I часть данной статьи см. в № 11, 2011, II часть данной статьи см. в № 3, 2012.

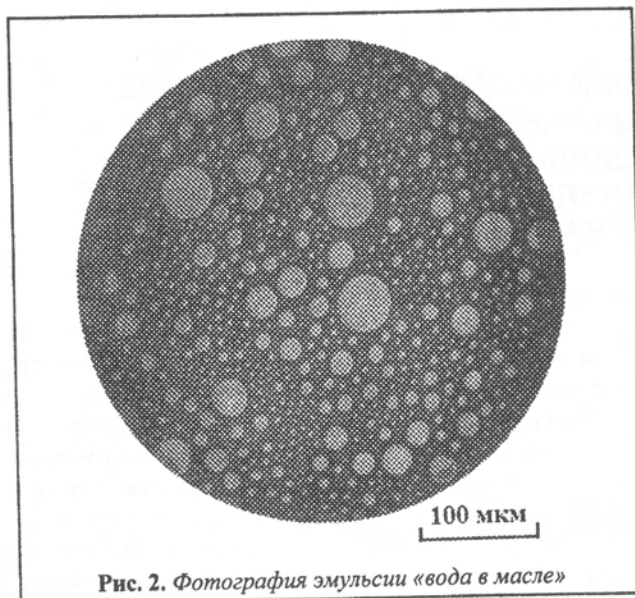


Рис. 2. Фотография эмульсии «вода в масле»

ценция капель в объеме (например, за счет изменения локальных объемных концентраций компонентов). Для первого случая разделение эмульсии может происходить за счет уменьшения стабилизирующего действия ПАВ на капли воды в масле, так что они коагулируют. Однако такой механизм представляется маловероятным по следующим причинам. Во-первых, была оценена концентрация ПАВ в отделенном масле после прохождения фильтра методом вакуумной отгонки органического растворителя с последующим взвешиванием отгона и установлено, что концентрация ПАВ остается неизменной в пределах точности опыта. Такой же результат дает оценка концентрации ПАВ по поглощению света на длине волны 470 нм. Кроме того, при пропускании эмульсии через фильтр мы наблюдали выход системы на стационарное состояние с непрерывным разделением на воду и масло, что было бы невозможным, если бы механизм разделения фаз заключался бы в селективном необратимом удалении ПАВ из системы.

Для того чтобы оценить возможность коагуляции капель воды на поверхности насадки (механизм 2), оценим соотношение гидрофобной и гидрофильной систем капилляров нашей конкретной насадки. Реактор, объемом $V = 270$ мл был заполнен насадкой из хлопковой ткани массой $M = 146$ г. (Эти и все последующие значения приведенных в работе величин округлены до целочисленных значений из-за возможного вклада пузырьков воздуха, которые могут оставаться в объеме насадки и влиять на получаемые данные). Объем, занимаемый целлюлозой в реакторе, с учетом плотности целлюлозы ($\rho = 1,52$ г/см³)

$$\frac{M_{\text{ц}}}{\rho_{\text{ц}}} = V_{\text{ц}} \text{ составил } V_{\text{ц}} = 96 \text{ мл.}$$

Перед началом эксперимента реактор с насадкой полностью заполняли водой и взвешивали. Масса воды в реакторе $M_{\text{H}_2\text{O}}$ составила 160 г. Далее будем считать, что объем воды в миллилитрах численно ра-

вен ее массе в граммах и $V_{\text{H}_2\text{O}} = 160$ мл. Эта вода находится как в гидрофильных порах целлюлозы, так и в каналах между волокнами ткани, по которым в основном фильтруется жидкость. Остальной объем реактора занимают гидрофобные поры. Вычитая из объема реактора объемы воды и целлюлозы, получали объем гидрофобных пор, которые при контакте с маслом занимает масло $V_{\text{м}}$. $V - V_{\text{ц}} - V_{\text{H}_2\text{O}} = V_{\text{м}}$. Эта величина составила $V_{\text{м}} = 14$ мл.

Исходя из состава эмульсии, для того чтобы заполнить гидрофобные поры маслом, необходимо пропустить через реактор $V_3 = 70$ мл эмульсии, из которых $V_{\text{м}} = 14$ мл составит масло, а $V_3^{\text{H}_2\text{O}} = 56$ мл вода.

Таким образом, гидрофобная часть свободного объема составляет около 12 % объема, а гидрофильные — около 88 %. Возможно, это связано с тем, что гидрофобной является внутренняя поверхность молекул целлюлозы, что делает ее доступной для растворителя только на концах цепей, сгибах или других особых точках. Тем не менее, такая гидрофобная система капилляров существует и для случая эмульсии типа «вода в масле», очевидно, обеспечивает смачивание насадки гидрофобной фазой — дисперсионной средой. Однако большая часть поверхности насадки гидрофильна и, очевидно, служит эффективным коллектором для микрокапель воды.

В контакт с насадкой сначала вступает дисперсионная среда. При этом масло адсорбируется на гидрофобной части поверхности насадки. Адсорбция масла на поверхности насадки приводит к уменьшению доли масла в эмульсии и, соответственно, к увеличению доли воды. В результате, мелкие капли воды объединяются в более крупные, что приводит к образованию фазы воды, которая адсорбируется на гидрофильных фрагментах целлюлозы.

Уже на этом этапе рассуждений становится ясно, что чем больше площадь поверхности насадки, тем выше эффективность процесса разделения. Однако не менее важным фактором является и обеспечение «тесного» контакта всего объема эмульсии с поверхностью насадки. Так как процесс разделения связан с адсорбцией капель жидкостей на поверхности насадки (процесс гетерогенной адагуляции), то весь объем эмульсии должен пройти через объем приповерхностного слоя — адсорбционный слой Дерягина, толщина которого составляет 10...30 нм (в зависимости от состояния поверхности и состава раствора) [5, 9]. По этой причине одним из основных требований к насадке в этом случае является ее достаточно мелкая пористость.

Если процесс адагуляции капель масла на поверхности насадки энергетически выгоден, то это является движущей силой эффективного разделения эмульсии, так как сорбированные на поверхности волокон микрокапли вступают в процессы коалесценции с гораздо меньшим потенциальным барьером, чем в объеме, и капли на поверхности укрупняются. Однако накопление как масла, так и воды на поверхности насадки

ограничивается толщиной слоя Нернста. За пределами слоя силы, связанные с адсорбцией, удерживающие жидкость на поверхности насадки, отсутствуют. Единственной причиной, удерживающей подросшие капли на поверхности, остаются силы поверхностного натяжения на границе капель, поэтому из этих объемов образуются капли, которые легко отрываются от поверхности насадки. Это позволяет новым порциям эмульсии разлагаться на освободившейся сольватированной поверхности полимера. Образовавшиеся капли масла и воды объединяются в фазы масла и воды. В реакторе эти фазы не могут смешиваться и, продвигаясь по слою насадки, вытекают из реактора. Причиной, обеспечивающей движение жидких фаз в слое насадки, является гидростатическое давление слоя эмульсии, находящейся над слоем насадки.

Важно отметить влияние высоты слоя насадки на эффективность разделения. Если время движения эмульсии по слою насадки меньше времени ее разделения, то в этом случае наступит момент, когда из реактора начнет вытекать эмульсия. Однако возможен вариант, когда время движения эмульсии по слою насадки больше времени, необходимого для ее разделения. В этом случае эмульсия разделяется, не успев достигнуть выхода из реактора, поэтому она не может полностью заполнить слой насадки. В результате из реактора непрерывно будут вытекать две несмешивающиеся жидкости — вода и масло.

Существует противоречие между эффективностью разделения эмульсии и скоростью фильтрования. Здесь приходится выбирать компромиссный размер пор. Чтобы обеспечить достаточно высокую скорость фильтрования эмульсии при относительно небольшом избыточном давлении, размеры пор (или каналов), по которым протекают жидкости в слое насадки, должны быть достаточно велики, по крайней мере больше, чем поры в фильтровальной бумаге (средний диаметр пор в фильтровальной бумаге $d = 0,01$ мм). С другой стороны, фильтрование эмульсии через слой насадки с порами $d = 0,1$ мм приводит лишь к низкой степени

разделения, так как эмульсия лишь в незначительной степени проходит через адсорбционный слой Дерягина. Таким образом, оптимальные размеры пор в насадке должны находиться в этих пределах.

С учетом сказанного выше, для полного и непрерывного разделения эмульсии в коалесцирующем фильтре необходимо соблюдение следующих условий:

1. Удельная поверхность насадки должна быть достаточно большой.

2. Размеры каналов, по которым эмульсия фильтруется в слое насадки, должны быть достаточно узкими, чтобы за время протекания по реактору обеспечивать необходимый контакт всего объема эмульсии с поверхностью насадки.

3. Высота слоя насадки должна быть не меньше характеристической длины канала, на которой происходит полный контакт всего объема эмульсии с поверхностью насадки или, что то же самое, время (контакта) эмульсии с насадкой должно быть больше характеристического времени, необходимого для разделения эмульсии.

Кроме того, так как вода и масло имеют разные плотности, то в соответствии с этими плотностями они распределяются в объеме реактора. Если поток в реакторе будет направлен под углом к вектору гравитации, то появляется возможность проводить раздельный отбор масла и воды на выходе из реактора.

Экспериментальная часть

Эмульсия, с которой проводили эксперименты, состояла на 80 % из воды, на 15 % из дизельного топлива и на 5 % из ПАВа. Устойчивую смесь из дизельного топлива и ПАВа далее будем называть маслом. В реакторе эмульсия разлагалась на воду и масло.

Насадка из целлюлозы, которую использовали в коалесцирующем фильтре для разделения эмульсии, представляла собой плотно свернутый рулон из хлопковой ткани. Хлопковая ткань (рис. 3) состояла из переплетенных нитей (рис. 4), которые в свою очередь



Рис. 3. Фрагмент хлопковой ткани

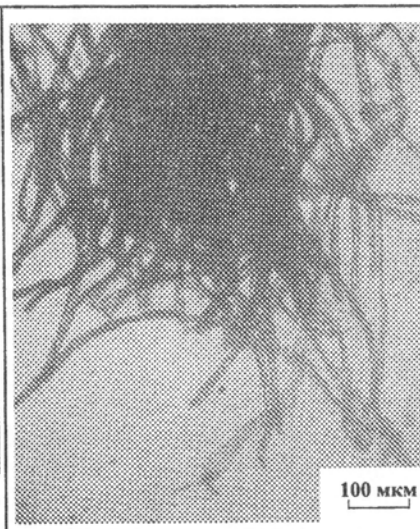


Рис. 4. Фрагмент хлопковой нити

сплетены из волокон. Поэтому типы пор в насадке из такой ткани можно поделить на крупные, которые располагаются между нитями, и мелкие, располагающиеся между волокнами хлопка, из которых состоит нить. Надо отметить, что и сами хлопковые волокна представляют собой неоднородную структуру, но размер пор в отдельном волокне изменяется в пределах десятков нанометров и течение вязкой жидкости по таким каналам может внести лишь незначительный вклад в суммарный объемный расход жидкости.

Через реактор, заполненный водой, пропускали эмульсию со скоростью 1 мл/мин. В качестве фильтра из реактора сначала вытекала вода $V_{\phi} = 120$ мл, а затем смесь, состоящая из капель воды и масла, которая в сборнике полностью разделялась на воду и масло. При этом соотношение масло/вода в смеси было такое же, как в исходной эмульсии.

Экспериментально было установлено, что реактор с насадкой из целлюлозы может работать в таком режиме непрерывно, следовательно, при таком режиме фильтрации в реакторе установилось стационарное распределение фаз. На этом основании из полученного результата рассчитывали объем гидрофильных пор в реакторе $V_{\text{пор.}} : V_{\text{H}_2\text{O}} + V_{\text{Э}}^{\text{H}_2\text{O}} - V_{\phi} = V_{\text{пор.}}$. Объем гидрофильных пор $V_{\text{пор.}} = 96$ мл. Таким образом, было установлено, что при стационарном режиме работы реактора в порах насадки адсорбировалось 14 мл масла и 96 мл воды. Остальной объем в реакторе занимают целлюлоза и каналы, по которым фильтруется жидкость. Величина объема каналов $V_{\text{к}} = 64$ мл. Диаметр каналов в данной насадке, вероятно, в основном был сравним с толщиной адсорбционного слоя Дерягина. Об этом говорит тот факт, что в выключенном реакторе, когда движение жидкости в объеме насадки возможно только из-за разности в плотностях воды, масла и эмульсии, практически вся эмульсия разлагалась на масло и воду. Кроме того, при этом было установлено, что в верхней части реактора скапливалось масло, а в нижней — вода. Это наблюдение позволило организовать отдельный отбор воды и масла. В тех случаях, когда реактор устанавливали горизонтально или под углом к вертикали, появлялась возможность одновременного и непрерывного отбора из реактора масла и воды. Как уже говорилось выше, различие в плотностях воды и масла приводит к тому, что масло накапливается в верхней части реактора, а вода — в нижней. Если реактор установлен горизонтально, то на выходе из реактора можно проводить отбор из 2 штуцеров, расположенных один над другим. В этом случае из верхнего штуцера отбирали масло, а из нижнего — воду.

Обсуждение результатов

Анализ явлений, наблюдаемых при выполнении этой работы, позволил сделать ряд заключений и выводов, связанных с установлением причин высокой разделительной способности целлюлозы. Во-первых, было установлено, что разделение эмульсии в реакто-

ре из целлюлозы происходит не только в динамических, но и в статических условиях. Следовательно, разделение происходит в результате адсорбционных явлений, а не динамических эффектов.

Во-вторых, известно, что волокно целлюлозы представляет собой хаотичное переплетение пучков полимерных цепей, причем количества полимерных молекул в пучках различаются на порядки. Такое строение волокна целлюлозы обеспечивает как большую удельную площадь поверхности, так и ее кривизну. Для нитей, сплетенных из таких волокон, кроме высокой удельной поверхности характерно оптимальное для данного процесса распределение пор по размерам. Поэтому насадка из этого материала отличается высокой эффективностью.

Как указано в теоретической части и на рис. 2, в полимерной молекуле целлюлозы есть как гидрофильные, так и гидрофобные участки, поэтому насадка из целлюлозы обладает двойным эффектом и набухает как в воде, так и в масле. Таким образом, фильтрация в коалесцирующем фильтре с насадкой из целлюлозы — это течение двух жидкостей через поры с различной селективностью стенок. Если диаметр поры близок по размеру двум слоям Нернста, то такая пора будет заполняться только смачивающей жидкостью, а несмачивающая жидкость через такую пору без приложения большого избыточного давления фильтроваться не будет.

В эмульсии, как показали эксперименты, целлюлоза не набухает. Было установлено, что при нанесении эмульсии на фильтрующую поверхность насадки из целлюлозы эмульсия не впитывается и не фильтруется через слой. То есть целлюлоза эмульсией не смачивается. Но на поверхности целлюлозы эмульсия начинает разлагаться на воду и масло, и уже эти жидкости как индивидуальные вещества впитываются слоем насадки. Анализ причины такого поведения эмульсии показал, что в насадке из целлюлозы пор большого размера, по которым может фильтроваться эмульсия, практически нет, а эмульсия представляет собой смесь двух разных по природе жидкостей, поэтому она может фильтроваться только через поры большого диаметра. В работе установлено, что контакт целлюлозы с эмульсией приводит к смачиванию полимера, с одновременным разделением эмульсии на воду и масло и последующей пропиткой этими жидкостями слоя целлюлозы.

После того как в верхнем слое насадки произойдет разделение эмульсии, выделившиеся вода и масло под действием сил капиллярного смачивания проникают внутрь слоя, пропитывая его. Занимаемое ими место освобождается и на нем происходит разделение очередной порции эмульсии. Таким образом, процесс разделения может происходить перманентно. Для того чтобы выделившиеся в результате разделения вода и масло вытекали из реактора, достаточно небольшого избыточного давления, например гидростатического.

Для процесса разделения эмульсии на фазы характерны следующие кинетические свойства. Эффектив-

ность разделения зависит от времени контакта эмульсии с насадкой. При увеличении скорости фильтрации необходимо увеличивать высоту слоя насадки. Принимая во внимание строение эмульсии, можно предположить, что основная часть времени, необходимого для ее разделения, — это время, необходимое для сближения и объединения микрокапель воды и масла в более крупные капли. Этот процесс проходит как в статических, так и в динамических условиях. Следует отметить, что в статике разделение происходит практически полностью, а увеличение скорости фильтрования уменьшает эффективность разделения. Вероятно, это связано с тем, что в объеме насадки присутствуют каналы с большой площадью сечения.

Таким образом, детальный анализ процесса разделения эмульсии показал, что эффективность целлюлозы как материала насадки в коалесцирующем фильтре для разделения устойчивой эмульсии связана со строением этого полимера. Наличие двух типов групп и большая удельная поверхность полимера позволяют проводить процесс разделения с большой скоростью. Кроме того, установлено, что не менее важным является и размер пор (каналов) между полимерными волокнами и нитями, по которым осуществляется фильтрование жидкостей. Именно этот размер определяет степень разделения и препятствует фильтрованию через насадку эмульсии. Надо отметить, что если

слой насадки упакован неплотно, то в нем могут присутствовать пустоты размером более 0,1 мм, что приводит к неполноте разделения. В этом случае эмульсия может заполнять эти пустоты и продвигаться по насадке так же, как и разделенные вещества.

ЛИТЕРАТУРА

1. Эмульсии / под ред. А.А. Абрамзона. — Л.: Химия, 1972. — 449 с.
2. Sutherland Ken. Filter and filtration handbook. — Fifth edition. — 2008. — 523 с.
3. Робертс Д., Касерио М. Основы органической химии. — М.: Мир, 1978. — Т. 2.
4. Ролдугирн В.И. Физико-химия поверхности. — М., 2008.
5. Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М. Поверхностные силы. — С.: Наука, 1985. — 400 с.
6. Ле Тхань Тхань, Зайцев Н.К., Ферапонтов Н.Б. Влияние природы фильтрующей насадки на разделение эмульсий вода—нефть. I. Исследование протекания эмульсий через реакторы с насадками из индивидуальных материалов // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. — 2011. — № 11. — С. 17—22.
7. Коллинз Р. Течение жидкостей через пористые материалы. — М.: Мир, 1964. — 350 с.
8. Орлов Н.С. Ультра- и микрофильтрация. Теория основы. — М., 1990. — 174 с.
9. Горюновский И.Т. Краткий справочник по химии. — Киев: Наукова думка, 1974. — 978 с.

ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩИЕ ТЕХНОЛОГИИ

УДК 504.3.054

ПОВЫШЕНИЕ ЭКОЛОГО-ЭКОНОМИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ ЭНЕРГОСБЕРЕЖЕНИЯ НА ПРИМЕРЕ ТЕПЛОГЕНЕРИРУЮЩИХ УСТАНОВОК

В.А. Широков, Е.Е. Новгородский, Н.Ю. Горлова, В.И. Чеботарев

В настоящее время под воздействием антропогенных факторов происходит глобальное потепление климата. Это связано с высокими затратами энергии в материальной и энергетической отраслях промышленности.

Затраты на теплоснабжение являются весьма значительными и составляют по нашей стране 35...40 % от общего объема вырабатываемой энергии, что неизбежно связано с увеличением расхода топливно-энергетических ресурсов, в основном органического топлива.

CO₂-эмиссии в сфере теплоснабжения можно разделить следующим образом: эмиссии через централизованное теплоснабжение; дополнительное теплоснабжение; в случае двухвалентных тепловых насосов и установок, использующих солнечную энергию; эмиссии от децентрализованных систем теплоснабжения и через потребление электрического тока.

В нашей стране получили широкое распространение централизованные системы теплоснабжения, источником теплоты в которых является ТЭЦ.

Общий фактор эмиссии CO₂ при теплоснабжении от ТЭЦ можно вычислить следующим образом [1]:

$$\Gamma_Q = \frac{1}{\eta_v} (f_{hkw} \Gamma_{Q,kwk} + (1 - f_{hkw}) \frac{\Gamma_{u,gos} \Gamma_{Bb,gos}}{\eta_{k,a}}) + a_p \Gamma_{el} + \Gamma_H, \quad (1)$$

где η_v — КПД системы теплоснабжения;

f_{hkw} — доля тепловой нагрузки;

$\Gamma_{Q,kwk}$ — фактор эмиссии на единицу тепловой энергии, производимой на нужды теплоснабжения;

$\Gamma_{u,gos}$ — фактор эмиссии при сжигании топлива;

$\Gamma_{Bb,gos}$ — фактор эмиссии при доставке топлива;

a_p — электрическая характеристика;