



УДК 628.16.087

Захватов Г.И. – доктор технических наук, профессор

E-mail: avtel@kgasu.ru

Казанский государственный архитектурно-строительный университет

Адрес организации: 420043, Россия, г. Казань, ул. Зеленая, д. 1

Роль некоторых дополнительных факторов в процессе электронейтрализации водных эмульсий

Аннотация

Постановка задачи. Статья посвящается исследованию некоторых дополнительных факторов, влияющих на эффективность процесса разделения водных эмульсий методом электронейтрализации. В качестве таких факторов рассматриваются ионная сила водной среды, время предварительной электрообработки эмульсии и время доотстаивания обработанной эмульсии.

Результаты. Установлено, что каждый фактор играет существенную роль в процессе электрообработки электронейтрализационным методом. Показано, что ионная сила водной среды с повышением значений от 0,04 и выше уменьшает эффективность процесса при низкой плотности тока ($0,1 \text{ Адм}^{-2}$). При высокой плотности тока (1 Адм^{-2}) ее влияние незначительно. Сделан практический вывод об использовании повышенных плотностей тока при обработке моющих и обезжиривающих растворов. Более существенно влияние предварительной электрообработки эмульсии данным методом. Результаты показывают, что после предварительной электрообработки эмульсии в тех же условиях, что и последующий процесс, разделение эмульсии происходит более эффективно. С увеличением времени проработки увеличение эффективности постепенно замедляется. Наибольший эффект достигается в первые 4-8 часов. Для установки с горизонтальной электродной системой увеличение эффекта в начальный период происходит более резко. Доотстаивание после электрообработки также повышает эффект разрушения устойчивости эмульсии данным методом. Результаты показывают возрастание эффекта разделения эмульсии путем дополнительного отстаивания в течение первых 3-10 часов.

Выводы. Результаты исследования позволяют существенно повысить эффективность электронейтрализационного метода для его использования в системах водоотведения предприятий строительной индустрии и других объектах. Даны конкретные рекомендации для улучшения качества очистки сточных вод и для регенерации различных технологических растворов.

Ключевые слова: электрообработка, водные эмульсии, очистка сточных вод, электронейтрализационная обработка.

Существующие методы электрообработки водных систем (вода, водные растворы и стоки) играют существенную роль в процессах очистки их от различных загрязнений. Используются, в основном, методы электрокоагуляции и электрофлотации [1-5]. Метод электронейтрализации, хотя и имеет ряд преимуществ, используется сравнительно редко [6-8]. Одной из причин является нетрадиционное направление в этой области, связанное с использованием переменного электрического тока. Работы в этом направлении встречаются крайне редко. Обычно исследуется процесс электрокоагуляции с использованием растворимых электродов. Меньшая изученность электронейтрализационного метода вызывает необходимость изучения влияния различных факторов на процесс электрообработки. Количество этих факторов достаточно велико. Часть из них уже исследовалась автором [9-10]. В этой статье рассматривается роль некоторых дополнительных факторов, связанных со свойствами водной среды и факторов, выявленных в процессе практического использования электронейтрализационного метода: влияние предварительной электрообработки эмульсий и их последующего отстаивания после электрообработки.

Поскольку метод на практике используется, в основном, для очистки сточных вод от нефтепродуктов [6, 7], для исследований были выбраны эмульсии на основе промышленных масел и бензина. Эти компоненты являются одними из наиболее часто встречающихся в сточных водах. Лабораторные испытания проводились как на установках с вертикальной, так и горизонтальной электродной системой, поскольку промышленные установки используют и ту и другую конструкцию. Основной электрический параметр – электродная плотность тока, была выбрана в диапазоне оптимальных значений, установленных ранее на основе экспериментальных данных. По этому же принципу была выбрана межэлектродная дистанция. Линейная скорость движения эмульсии в межэлектродном пространстве является важным гидродинамическим фактором в процессе. Она была выбрана в диапазоне 1-5 см·мин⁻¹, что обеспечивает наибольшую эффективность процесса при прочих равных условиях.

Эмульсии готовились электромеханическим методом. Для отделения неустойчивой части эмульсия после этого выдерживалась в течение суток. Экспериментальные данные получены путем двух-трехкратного дублирования. Установки практически не имели зоны доотстаивания. Для определения эффекта дополнительного отстаивания после электрообработки использовались простейшие отстойники, позволяющие отделить отстаившуюся часть от всплывшего масла или бензина.

Данные по эффекту дополнительного доотстаивания были получены ранее. Здесь они приведены для того, чтобы их обсудить совместно с влиянием других факторов, которые можно отнести к дополнительным, поскольку они лишь косвенно связаны с механизмом процесса. Тем не менее изучение этих факторов также важно, поскольку они, в конечном итоге влияют на эффективность процесса.

На рис. 1 представлены данные, показывающие влияние ионной силы водной среды i на эффективность процесса электрообработки методом электронейтрализации.

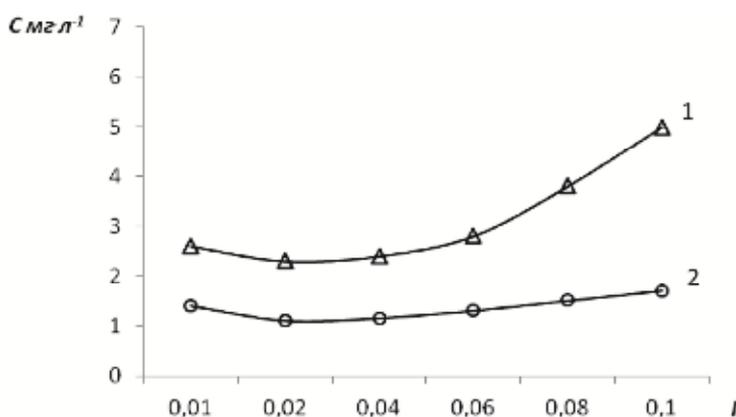


Рис. 1. Зависимость остаточного содержания масла в воде при обработке водных эмульсий масла И-20 от ионной силы воды.
 $C_{нач.} = 46 + 2 \text{ мг/л}^{-1}$, $v = 8 \text{ см/мин}^{-1}$, $d = 8 \text{ см}$. 1 – для $I = 0,1$, 2 – для $I = 1,0 \text{ А/дм}^{-2}$

Ионная сила эмульсии рассчитывалась теоретически. С этой целью использовалась дистиллированная вода, в которой растворилось фиксированное количество хлористого натрия. При относительно небольших концентрациях NaCl ионная сила может быть рассчитана суммированием по отдельным компонентам – ионам натрия и хлора. Индустриальное масло И-40 эмульгировалось в данной воде обычным электромеханическим способом. После этого эмульсия выдерживалась в течение суток. В эксперименте использовались две плотности тока: 0,1 А·дм⁻² и 1,0 А·дм⁻². Они охватывают весь диапазон плотностей тока, используемых на практике.

На рис. 1 приведены данные зависимости остаточного содержания масла И-20 в обработанной методом электронейтрализации эмульсии от ионной силы воды при двух плотностях тока. Влияние ионной силы на эффективность процесса особенно заметно при низкой плотности тока 0,1 А·дм⁻². При этом остаточное содержание масла существенно

возрастает с увеличением ионной силы эмульсии. При высокой плотности тока влияние ионной силы очень незначительно. Полученные результаты можно интерпретировать, исходя из теоретических соображений, связанных с механизмом действия электронейтрализационного метода. Согласно этим представлениям разрушение устойчивости водных эмульсий в переменном электрическом поле объясняется разрушением электрического заряда частиц, препятствующего их флокуляции. Этот электрический заряд образуется за счет специфической адсорбции анионов воды, заряжающих частицы отрицательно. Отрицательный заряд частиц можно обнаружить под микроскопом при наложении на эмульсию постоянного электрического поля. Это было зафиксировано, в частности, на экспериментальном комплексе «Parmoquant-2». Под действием электрического поля все частицы движутся к положительному электроду. В переменном электрическом поле происходит осцилляция заряда частиц, в результате чего связь заряда частиц с самой частицей теряется, она становится нейтральной. Нейтральные частицы, в отличие от одноименно заряженных частиц не отталкиваются, а, наоборот, способны флокулировать за счет термокинетических сил и сил Ван-дер-Ваальса.

Разрушение электрического заряда частиц под действием переменного электрического поля доказано экспериментально. В результате флокуляции частиц устойчивость эмульсии нарушается, поскольку флотационный эффект крупных частиц становится значительно больше термокинетического, определяющего устойчивость эмульсии. Переходя к влиянию ионной силы воды очевидно можно полагать, что электрический заряд частиц эмульсии будет возрастать с увеличением концентрации анионов и последующей адсорбции. Логично полагать, что силовое разрушение такого заряда требует больших энергетических затрат, то есть эмульсия становится более устойчивой. В этом случае разрушаются заряды только у менее заряженных частиц и, как следствие, флокуляция осуществляется у меньшего количества частиц. Следовательно, и разделение эмульсии становится менее полным. В этой связи понятно значительное меньшее влияние ионной силы при высокой плотности тока. Энергетическое воздействие поля при высоких плотностях тока способно разрушить электрический заряд даже у сильнозаряженных частиц.

Полученные результаты позволяют сделать важный практический вывод. В случае использования электронейтрализационного метода для эмульсий с высокой ионной силой необходимо использовать повышенную электродную плотность тока. Это, например, относится к моющим растворам, растворам обезжиривания и другим. Следует отметить, что использование повышенных плотностей тока в этих случаях не будет приводить к высоким энергетическим затратам, так как эти растворы обладают высокой электропроводностью, а следовательно, при электрообработке напряжение не будет высоким.

Опыт практического использования метода для очистки сточных вод от нефтепродуктов привел к констатации влияния еще одного фактора – влияния предварительной обработки водных систем на эффективность процесса очистки. Как было неоднократно установлено, уровень очистки со временем увеличивается. Это потребовало лабораторного исследования этого эффекта. В частности, необходимо было выяснить, какое время необходимо для получения устойчивых результатов. При проведении экспериментов сложностью было получение большого количества устойчивой эмульсии. В этой связи, эмульсия после приготовления выдерживалась не одни сутки а 3 суток. Изменение концентрации органического компонента показало, что в процессе эксперимента изменение концентрации не превышало $0,5 \text{ мг л}^{-1}$.

Для эксперимента использовались эмульсии на основе индустриального масла и бензина И-98. В эксперименте использовались установки с 10-электродной системой. Поскольку на практике используются установки с горизонтальной и вертикальной электродными системами, то и в опытах использовались установки обоих типов. Следует отметить, что в этих установках отсек для дополнительного отстаивания практически отсутствовал. Это было важно для того, чтобы исключить эффект доотстаивания в начальный период, что, как показывается в дальнейшем, имеет существенное значение. Все остальные параметры при электрообработке были выбраны на уровне тех, что и при использовании промышленных установок.

На рис. 2 представлены результаты этих исследований, хотя и не в полном объеме.

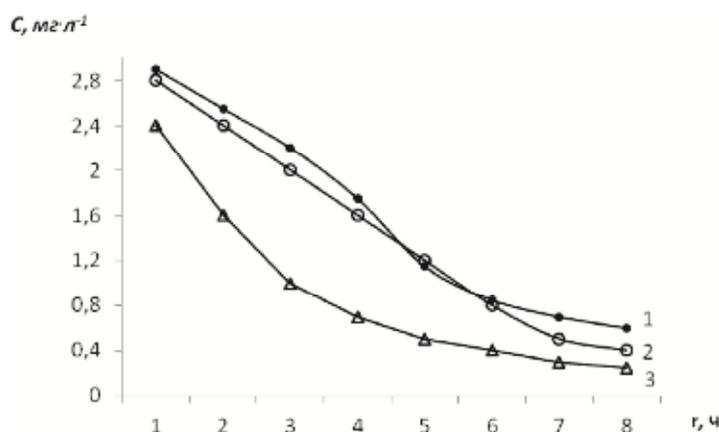


Рис. 2. Влияние времени проработки на остаточное содержание нефтепродуктов:

1 – установка с вертикальными электродами:

обрабатывалась эмульсия масла И-40 с $C_{нач.} = 10,4 \text{ мг·л}^{-1}$, $v = 1 \text{ см·мин}^{-1}$, $d = 4 \text{ см}$;

2 – эмульсия бензина И-98 с $C_{нач.} = 10,8 \text{ мг·л}^{-1}$, $v = 2 \text{ см·мин}^{-1}$, $d = 4 \text{ см}$;

3 – то же, что и 2, но для установки с горизонтальными электродами

Как видно из приведенных данных, предварительная проработка эмульсии во всех случаях очень существенно улучшает эффективность процесса. Наиболее существенно она сказывается после первых часов электрообработки. Здесь необходимо отметить, что предварительная электрообработка проводилась в тех же условиях, что и основная. Анализ кривых на рис. 2 показывает, что наибольший эффект снижения остаточного содержания органического компонента достигается в первые 2-4 часа, затем процесс постепенно замедляется. Как уже отмечалось, при практическом применении метода наблюдается такая же закономерность. После 6-8 часов предварительной электрообработки достигается максимальный эффект. Если судить по приведенным данным, дальнейшая предварительная электрообработка бесполезна. На практике, однако, возможны исключения, поскольку сточные воды по своему составу и концентрации органических компонентов могут очень сильно изменяться, поэтому результаты анализов могут стабилизироваться после суток непрерывной работы установок.

Как видно из данных рис. 2, для установок с горизонтальной электродной системой эффективность процесса с увеличением времени предварительной электрообработки возрастает более резко и стабилизируется быстрее. Это, очевидно, связано с другой гидродинамикой процесса.

Как можно объяснить столь существенное влияние предварительной электрообработки? На наш взгляд, объяснением этому может служить контактный эффект. Наличие контактного эффекта было установлено экспериментально. С этой проводилась электрообработка эмульсии в установках двух типов. В одной установке электроды устанавливались параллельно движению эмульсии, в другой установке перфорированные электроды устанавливались перпендикулярно движению. Все параметры электронейтрализационной обработки в обеих установках были идентичными. Как показали анализы, после электрообработки, содержание масла в обработанных эмульсиях резко отличается. При этом, эффективность разделения эмульсии в установке, электродная система которой располагалась перпендикулярно движению эмульсии, была в 4 раза выше. Не вызывает сомнений, что контактный эффект в установке, электроды которой располагаются перпендикулярно движению эмульсии гораздо больше, поскольку с электродной поверхностью контактирует почти вся масса эмульсии. В установке же другого типа эмульсия движется параллельно электродной поверхности и контактный эффект наблюдается только у небольшого слоя, прилегающего к электродной поверхности.

В приэлектродной области наблюдается резкий скачок потенциала (зона двойного электрического слоя). Этот скачок потенциала обеспечивает энергетическое воздействие на частицы эмульсии намного большее, чем в объеме. Таким образом, разрушение электрического заряда частиц в приэлектродной зоне должно проходить в этом случае

наиболее эффективно. А это является основным механизмом разрушения устойчивости эмульсии методом электронейтрализации. Тогда возникает вопрос, почему этот эффект постепенно усиливается во времени и лишь при достижении определенного временного интервала стабилизируется. Объяснением этому явлению может служить экспериментально обнаруженный факт образования пленки на электродной поверхности («замасливание» электродов). Этот факт наблюдается при выполнении регламентных работ после выемки электродных модулей из установок, проработавших год или более. Толщина пленки довольно мала (значительно меньше 1мм.). Таким образом, можно констатировать что на электродных поверхностях происходит адсорбция масла или другого компонента эмульсии. Таким образом, можно сделать вывод, что электронейтрализованные частицы эмульсии на поверхности электрода сорбируются и образуют поверхностную пленку. Образование поверхностной пленки усиливает адсорбцию, уже, в данном случае, самой пленкой. Очевидно, с течением времени эффективность процесса возрастает с увеличением слоя поверхностной пленки, пока ее толщина не стабилизируется. Стабилизация слоя может быть вызвана флотирующим эффектом наружного слоя пленки, в связи с этим наступает какое-то равновесие и процесс стабилизируется.

Дополнительным фактором, увеличивающим, в конечном счете, эффективность процесса электронейтрализации, является дополнительное отстаивание после электрообработки. Влияние такого фактора показано на рис. 3.

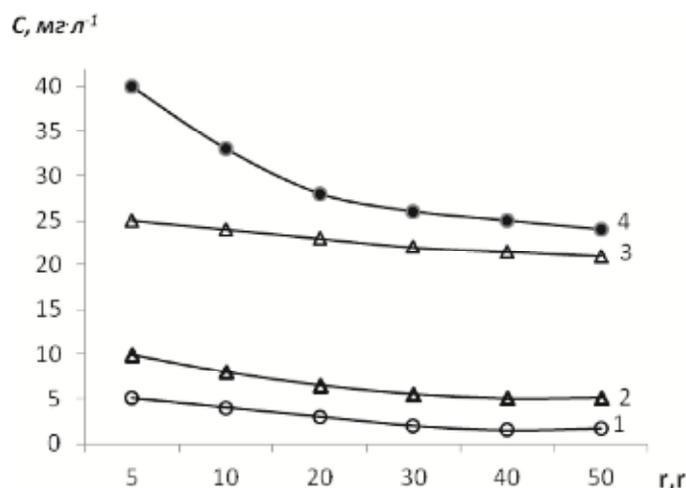


Рис. 3. Кинетика отстаивания эмульсии масла И-40 (кривые 1, 4), И октана – (2, 3).
3, 4 – естественное отстаивание; 1, 2 – после электрообработки в условиях:
 $I = 0,4 \text{ А дм}^{-2}$, $v = 5 \text{ см мин}^{-1}$, $d = 5 \text{ см}$. $C_{\text{нач.}} = 68 \text{ мг л}^{-1}$ – эмульсия октана;
 $C_{\text{нач.}} = 91 \text{ мг л}^{-1}$ – эмульсия масла И-40

Для сравнения здесь же приведены кривые естественного отстаивания эмульсий масла И-40 и октана (кривые 3, 4). Как при естественном отстаивании, так и после электрообработки (кривые 1, 2) эффект наблюдается в течение первых 20-30 часов. Однако наибольшее изменение наблюдается в течение первых 5-10 часов. Объяснение этого эффекта для обоих случаев может быть, по-видимому, одинаковым. В процессе отстаивания происходит флокуляция наиболее крупных частиц, что приводит к их последующей флотации, и тем самым, увеличивается эффект разделения эмульсии. Для разных видов эмульсий он может быть разным – более или менее выраженным, но временной фактор, скорей всего, будет ограничен 20-30 часами. Это подтверждает правильность выбранного временного интервала (одни сутки) после эмульгирования. Можно также сделать и практический вывод: для повышения эффективности очистки сточных вод от нефтепродуктов желательно, если есть возможность, использовать дополнительный отстойник.

Выводы. Влияние всех трех исследованных дополнительных факторов на процесс разделения эмульсий типа «масло-вода» электронейтрализационным методом достаточно существенно. Рассмотренные факторы непосредственно не связаны с механизмами

процесса и их влияние определяется другими явлениями, сопутствующими процессу. Особенно велика роль предварительной электрообработки данным методом. Наибольшая эффективность достигается в течение первых 3-5 часов электрообработки. Это объяснено контактным эффектом – разрушением поверхностного заряда частиц в приэлектродной зоне с образованием адсорбционной пленки на поверхности электрода.

Величина ионной силы воды также влияет на эффективность процесса. С возрастанием ионной силы эффективность процесса электрообработки снижается. Это объяснено увеличением заряда частиц за счет возрастания адсорбции анионов воды частицами эмульсии, что повышает их устойчивость. Однако при высоких электродных плотностях тока влияние ионной силы на процесс весьма незначительно. Это позволяет сделать вывод, объясняющий этот факт тем, что энергетическое воздействие электрического поля при высоких плотностях тока достаточно для электронейтрализации заряда даже у сильно заряженных частиц. Отсюда следует вывод о необходимости использования повышенных плотностей тока для электрообработки данным методом мюющих растворов, растворов обезжиривания и других растворов, образующих эмульсии.

Дополнительное отстаивание после электрообработки также увеличивает эффект разделения эмульсии. В этом случае отстаивание наиболее существенно сказывается в первые 20-30 часов. В связи с этим обстоятельством рекомендовано при наличии возможности, использовать дополнительный отстойник.

Список библиографических ссылок

1. Ouaisa Y. A., Chabani M., Amrane A., Bensmaili. Remoral of tetraciline by electro-coagulation: kinetic and isotherm modeling through adsorption // Round of Ensiroment Chemistry Engineering. 2011, № 2. P. 177–181.
2. Vasuderan S., Lakshmi. G. Sozhan J. Electrochemically assisted coagulationfor forthe remoral of boron form water using zinc anode // Desalination. 2013, № 310. P. 122–129.
3. Nondi B. K., Patel S. Remoral of brilliant green from aqueous solution by electrocoagulation using aluminium electrodes: experimental, kinetics, modeling // Separation Science technology. 2014, № 49. P. 601–612.
4. Mansour S. E., Hasilb H. A., Khalaf H. A. Remoral of cobalt from drinking water by alternatng current electrocoagulation techniques // Journal of Applied Science. 2012, № 12. P. 787–792.
5. Merzouk B., Madani K., Seki A. Using electrocoagulation-electroflotation technology to treat esynthtic solution and textile wastewater ,two case studies // Desalination. 2010, № 250. P. 573–577.
6. Захватов Г. И., Никитин Ю. В. Использование электронейтрализационного метода очистки стоков от нефтепродуктов на предприятиях электроэнергетики // Энергетик. 2015, № 7. С. 33–35.
7. Захватов Г. И. Опыт очистки сточных вод от нефтепродуктов и взвешенных веществ в энергетике // Известия КГАСУ. 2013. № 4. С. 251–256.
8. Захватов Г. И. Регенерация растворов как метод создания замкнутых технологических циклов // Известия КГАСУ. 2011, № 2. С. 262–265.
9. Захватов Г. И. Влияние рН среды на устойчивость водных эмульсий при электрообработке // Успехи современной науки. 2016. № 11. т. 14. P. 170–173.
10. Захватов Г. И. Влияние электрических и физических факторов на процесс электронейтрализационной очистки водных эмульсий // Научные исследования. 2016. № 10. С. 15–23.

Zakhvatov G.I. – doctor of technical science, professor

E-mail: avtel@kgasu.ru

Kazan State University of Architecture and Engineering

The organization address: 420043, Russia, Kazan, Zelenaya st., 1

The role of some addition factors in electro neutralization process of water emulsions

Abstract

Problem statement. The article have a course to investigate some addition factors, influencing on the efficiency dividing of water emulsions by electro neutralization method. Such factors as the ion power of environment, the time of preliminary electro treatment of emulsion and the time of supplementary settlement are regarding.

Results. It is established, that every factor play a considerable role in electro treatment process by electroneutralization method. It is shown that ion power of water inviroment decrease the process efficiency with value 0,04 and more. For law current density ($0,1 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$). For higher current densities ($1 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$) her influence is negligible. The practical conclusion is made about using the greater current densities for treatment of detergent and degrades solutions. The preliminary treatment of emulsions by this method has more essential meaning. The results are showing that after preliminary treatment of emulsions in such conditions as next process the dividing of emulsion is more effective. The increasing of efficiency is gradually decreasing with the rise working time. The most effect is reaching for 4-8 hours. The increasing of efficiency occurs more sharply for supplies with horizontal electrode system. The supplement after electro treatment increase effect of emulsions dividing too. The results are showing the increasing of emulsion stability destruction for first 3-10 hours.

Conclusions. The results of investigation shall allow increase essentially of electroneutralization method efficiency for its using in canalization systems of building enterprises and another object. The effective recommendations are doing for improvement of quality for waste water cleaning and regeneration of different technology solutions.

Keywords: electro treatment, water emulsions, cleaning of waste water, electroneutralization treatment.

References

1. Ouaisa Y. A., Chabani M., Amrane A., Bensmaili. Remoral of tetracycline by electro-coagulation: kinetic and isotherm modeling through adsorption // Round of Ensiroment Chemistry Engineering. 2011, № 2. P. 177–181.
2. Vasuderan S., Lakshmi g., Sozhan J. Electrochemically assisted coagulation for the remoral of boron form water using zinc anode // Desalination. 2013, № 310. P. 122–129.
3. Nondi B. K., Patel S. Remoral of brilliant green from aqueous solution by electrocoagulation using aluminium electrodes: experimental, kinetics, modeling // Separation Science technology. 2014, № 49. P. 601–612.
4. Mansour S. E., Hasilb H. A., Khalaf H. A. Remoral of cobalt from drinking water by ansaternating current electrocoagulation techniques // Journal of Applied Science. 2012, № 12. P. 787–792.
5. Merzouk B., Madani K., Seki A. Using electrocoagulation-electroflotation technology to treat esynthtic solution and textile wastewater, two case studies // Desalination. 2010, № 250. P. 573–577.
6. Zakhvatov G. I., Nikitin Y. Y. Using of electro neutralization method for waste water cleaning from oil products at power enterprises // Energetik. 2015, № 7. P. 31–33.
7. Zakhvatov G. I. The experience of waste water cleaning from oil products and weight substances at power industry // Izvestiya KGASU. 2013. № 4. P. 251–256.
8. Zakhvatov G. I. The regeneration of solutions as method of closed technology cycle creating // Izvestiya KGASU. 2011. № 2. P. 212–216.
9. Zakhvatov G. I. The influence of pH environment on the water emulsion stability at the electro treatment // Uspehi sovremennoi nauki. 2016. № 11. t. 14. P. 170–173.
10. Zakhvatov G. I. The influence of electric and physical factors on the process of water emulsion cleaning by electroneutralization // Nauchnii issledovaniya. 2016, № 10. P. 15–23.