

УДК 628.16.087

Захватов Герман Иванович

доктор технических наук, профессор

E-mail: avtel@kgasu.ru

Казанский государственный архитектурно-строительный университет

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

Очистка устойчивых эмульсий типа «масло-вода» методом циклической электрообработки

Аннотация

Постановка задачи. Сточные воды, содержащие органические загрязнения в виде эмульсий типа «масло-вода» являются типичными для большинства предприятий, в том числе и для строительной индустрии. Особую сложность для очистки таких сточных вод представляют устойчивые эмульсии. Для очистки таких сточных вод используются сложные системы обработки или нейтрализации, связанные со сложностью обслуживания и большими экономическими затратами. Используемый для очистки сточных вод от эмульгированных загрязнений – метод электронейтрализации показывает очень хорошие результаты для эмульсий средней степени устойчивости, но оказывается малоэффективным для устойчивых эмульсий. В связи с этим возникает необходимость поиска вариантов дальнейшего развития метода электронейтрализации применительно к устойчивым эмульсиям.

Результаты. Анализ результатов, полученных с использованием установок с многоэлектродными системами показал, что применение таких установок, как с вертикальной, так и с горизонтальной электродными системами, с увеличением количества электродов при прочих равных условиях, приводит к улучшению эффективности очистки. Это объяснено ролью контактного эффекта. Однако, увеличение количества электродов приводит к возрастанию размеров установки, что увеличивает ее стоимость, занимаемую площадь и условия обслуживания. В связи с этим был исследован циклический метод обработки с использованием дополнительного отстойника. Оказалось, что циклическая обработка резко увеличивает степень очистки, даже при использовании достаточно устойчивых эмульсий.

Выводы. На основании полученных результатов можно заключить, что циклический вариант использования метода электронейтрализации может быть использован для очистки сточных вод от органических загрязнений, образующих устойчивые эмульсии типа «масло-вода». Циклический метод может быть использован как в сочетании с дополнительным отстойником, так и при использовании отдельных установок. Данный метод может быть использован как при строительстве очистных сооружений, так и в системах водоотведения.

Ключевые слова: электрические методы очистки, эмульсии, электрообработка, сточные воды, электронейтрализация предприятий.

Введение

Методы электрообработки широко применяются для очистки сточных вод от различных загрязнений [1-7]. Наиболее широко применяются электрофлотация и электрокоагуляция. Метод электронейтрализации [8-9] существенно отличается от них, так как не связан с использованием электрохимических реакций. Электроосмос и электрофорез также не связаны с электрохимическими реакциями, но они, как правило, не используются для очистки стоков, а служат для обезвоживания или обессоливания. Метод электронейтрализации успешно используется для очистки промышленных сточных вод [10], однако для устойчивых эмульгированных загрязнений он недостаточно эффективен. В этой связи был выполнен ряд исследований по изучению возможностей оптимизации метода. Были исследованы основные параметры влияния на процесс, плотность тока, линейная скорость движения эмульсии в активной зоне, межэлектродная дистанция [8-9]. Увеличение электродной плотности тока однозначно увеличивает эффективность процесса, но увеличение ее свыше 0,5-0,6 А·дм⁻² уже не приводит к

заметному увеличению эффекта очистки, не говоря уже о существенном возрастании энергетических расходов и возможному снижению устойчивости электродной системы. Снижение линейной скорости движения в активной зоне также повышает эффективность процесса, но это приводит к соответствующему снижению производительности установок и, кроме того ограничению скорости ниже определенного предела не приводит к заметному улучшению качества очистки. Линейная скорость 3-5 мин⁻¹ была признана оптимальной для большинства случаев. Увеличение межэлектродной дистанции как правило, улучшает эффективность процесса, но это приводит к соответствующему возрастанию размеров установки и затрат электроэнергии в связи с ростом напряжения.

Выбор направления

Кроме этих, как бы естественных, факторов, которые могут влиять на процесс электрообработки данным методом, в процессе исследования было выяснено влияние некоторых необычных эффектов, в частности, эффект предварительной проработки процесса [8-9]. Сущность его заключается в постепенном увеличении эффекта очистки после начала процесса. Особенно это заметно в первые часы работы установки, после чего эффект практически стабилизируется. Это объяснено нами образованием поверхностной пленки органических веществ, входящих в состав эмульсии, что приводит к адсорбции этой пленкой части эмульсии, что в конечном итоге увеличивает эффект очистки. Чтобы исключить влияние этого эффекта на процесс и конкретизировать влияние исследуемых параметров, все эксперименты проводились в дальнейшем на установках, прошедших предварительную проработку.

Ранее также было исследовано влияние количества секций электрообработки на уровень очистки эмульгированных загрязнений [9]. Исследования проводились как на установке с горизонтальной электродной системой, так и с вертикальной электродной системой. Типичные результаты приведены на рис. 1-2.

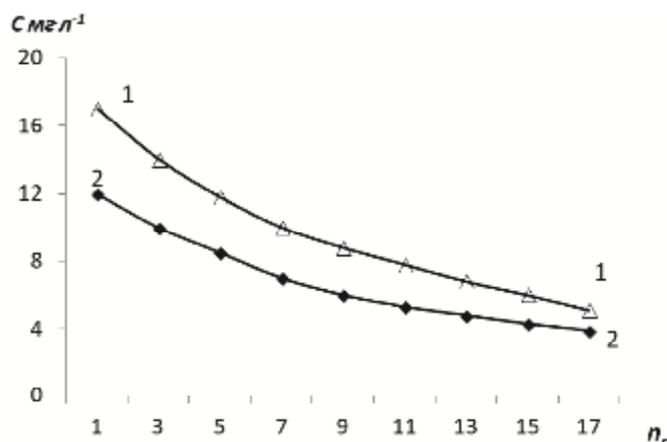


Рис. 1. Зависимость остаточной концентрации эмульсии масла И-20 от количества секций электродной системы: 1 – без проработки установки; 2 – с предварительной 3-часовой электрообработкой $C_{нач.} = 45 \pm 2$ мг/л⁻¹, $I = 0,5$ А/дм², $v = 3$ см/мин⁻¹. (Установка с вертикальной электродной системой)

На рис. 1 представлены данные для установки с вертикальной электродной системой. При этом представлены данные для случая без предварительной проработки установки (кривая 1) и с предварительной проработкой (кривая 2). Это сделано с целью доказать, что предварительная проработка не является основным фактором влияющим на процесс. Следует также отметить, что промышленные масла И-20 и И-40 образуют эмульсии средней устойчивости. Данные представленные на рис. 1 убедительно показывают, что с возрастанием количества секций (и, соответственно, электродов) эффект очистки очень существенно возрастает. При этом закономерность сохраняется и для установок с горизонтальной электродной системой (рис. 2).

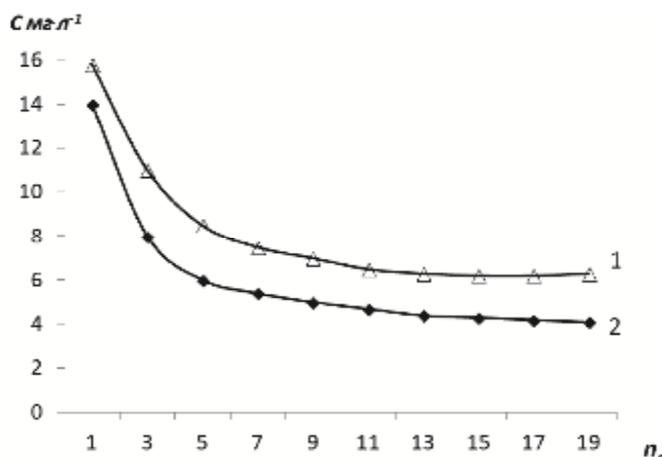


Рис. 2. Влияние количества электродных сечений установки с горизонтальной электродной системой на остаточную концентрацию масла И-40 после электрообработки: 1 – при плотности тока $0,1 \text{ А·дм}^{-2}$; 2 – при плотности тока $0,5 \text{ А·дм}^{-2}$, $v = 3 \text{ см}^3/\text{мин}^{-1}$, $d = 1 \text{ см}$

Как и в предшествующем случае, использование установки с горизонтальной электродной системой показывает ту же зависимость эффективности очистки от количества электродных секций, правда в этом случае наблюдается более резкая зависимость при использовании установок с 1-5 секциями, после эффективность процесса растет значительно медленнее. На рис. 2 приведены данные для двух плотностей тока: характер зависимости, при этом, сохраняется.

Воздействие переменного электрического тока осуществляется в активной зоне, то есть в электродных секциях. Устойчивость эмульсии, как уже отмечалось ранее, в большинстве случаев, это объясняется наличием одноименного электродного заряда, вызывающего электростатическое отталкивание частиц, что препятствует их флокуляции, а это, в свою очередь, препятствует разделению эмульсии. Под действием переменного электрического поля происходит расшатывание этого заряда и частицы эмульсии либо становятся нейтральными, теряя так называемую ионную «шубу», либо становятся слабо заряженными, что приводит к флокуляции частиц и разделению эмульсий. Этот процесс более активно осуществляется в приэлектродной зоне за счет скачка потенциалов. Так возникает контактный эффект, что объясняет рост эффективности процесса с увеличением электродных секций.

Экспериментальные данные

Как следует из предшествующего анализа, для более устойчивых эмульсий необходимы установки с очень большим количеством электродных секций. С практической точки зрения это нереально, так как приводит к резкому увеличению размеров и стоимости установок и сложности их обслуживания. Решение этой проблемы может быть достигнуто использованием циклического метода электрообработки. Причина такого подхода для данного случая достаточна проста. Эмульсия подается на обработку в установку многократно из резервуара, в котором она накапливается. При этом резервуар играет дополнительную роль отстойника, что повышает эффективность процесса. Та часть эмульсии, которая не разделилась в установке, доотстаивается в отстойнике, а не разделившаяся часть вновь подается в установку. Дополнительным элементом такой схемы является насос. Следует сразу отметить, что этот метод нельзя использовать для тех случаев, где нельзя применять отстойник. Однако, во многих системах очистки предварительный отстойник уже существует и там применение метода вполне возможно.

Для проведения эксперимента была использована установка с вертикальной электродной системой. Установки с такой электродной системой проще в изготовлении и эксплуатации, хотя установки с горизонтальной электродной системой обладают несколько большей эффективностью. При использовании циклического метода электрообработки это

обстоятельство не играет существенной роли. Количество электродных секций было выбрано равным 10, исходя из практических соображений. Установка имела минимальную отстойную зону, поскольку использовался дополнительный отстойник. Соотношение рабочего объема установки и объема отстойника было 1:9. Это соотношение близко для реальных случаев, хотя естественно оно может быть и другим. Подача эмульсии осуществлялась из отстойника при помощи лабораторного насоса. Из установки эмульсия поступала самотеком обратно в установку. Линейная скорость движения эмульсии в активной зоне поддерживалась на уровне $3 \text{ см} \cdot \text{мин}^{-1}$, что обеспечивало достаточную эффективность процесса. Была использована повышенная плотность тока – $0,4 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$, поскольку испытывались эмульсии с достаточно высокой устойчивостью.

Эмульсии на основе индустриальных масел И-20 и И-40, как показали ранние исследования, имеют среднюю устойчивость и поэтому были использованы эмульсии на основе других органических компонентов. В конечном итоге была выбрана для исследования эмульсия на основе топлива Т6. Эмульсия топлива Т6 готовилась на обычной воде путем электромеханического диспергирования. После диспергирования эмульсия выдерживалась в отсеке 3 суток с целью отделения неустойчивой части. Концентрация эмульсии после отстаивания устанавливалась на уровне $15\text{-}20 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$. Установка предварительно прорабатывалась на базе этой эмульсии в проточном режиме, чтобы исключить эффект проработки. Скорость подачи эмульсии в установку в циклическом режиме контролировалась путем отбора проб во времени и была достаточно устойчивой. Пробы на анализ эмульсии брались через каждые 2 цикла. Циклом считался период, за который однократно проходил 1 объем обрабатываемой эмульсии. Эксперимент проводился несколько раз до получения устойчивых результатов. Конечный вариант представлен на рис. 3.

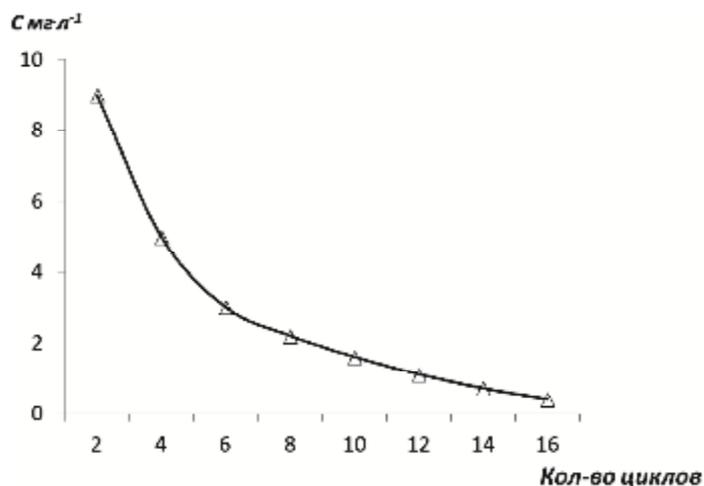


Рис. 3 Влияние циклической обработки эмульсии топлива Т6 на остаточную концентрацию после процесса.

Установка с вертикальной электродной системой (10 секций).

Плотность тока $0,4 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$, межэлектродная дистанция 3 см. Линейная скорость $5 \text{ см} \cdot \text{мин}^{-1}$

Из приведенных на рис. 3 данных четко видно, что с увеличением количества циклов электрообработки эффективность очистки резко возрастает. При этом после 16 циклов остаточное содержание топлива Т6 достигает величины около $0,3 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$. Такой уровень очистки вполне приемлем в большинстве случаев даже для обычных типов стоков, учитывая, что исходное содержание органического компонента $20\text{-}25 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$. Что еще следует отметить, то это тот факт, что и после 16 циклов электрообработки предел уровня очистки еще не наступает.

Полученные результаты можно объяснить следующим образом. Устойчивость частиц эмульсии определяется несколькими факторами. Если не брать в расчет присутствие поверхностно активных веществ и особенности среды, в которой диспергированы частицы эмульсии, то, безусловно, важнейшим фактором является степень дисперсности, определяемая размерами частиц. Мелкие частицы наиболее устойчивы. Для

достижения критического диаметра, при котором происходит флотация этих частиц, приводящая к разделению эмульсии, требуется достаточно длительное время. Укрупнение частиц происходит за счет термокинетического взаимодействия и сил Ван-дер-Ваальса.

В большинстве случаев не учитывается другой очень важный фактор, препятствующий флокуляции частиц и разделению эмульсии. Этот фактор связан с электрическим зарядом частиц, причем заряженных отрицательно. Это связано со специфической адсорбцией анионов, присутствующих в воде. В результате такой адсорбции возникает так называемое «расклинивающее давление», что препятствует флокуляции частиц эмульсии. Поскольку метод электронейтрализации связан непосредственно с разрушением поверхностного заряда частиц, то очевидно, чем больше возникает при образовании заряда дзета-потенциал, тем она устойчивее к действию переменного электрического поля. В связи с этим можно объяснить эффект циклической электрообработки. Разрушение поверхностного заряда частиц происходит вначале у частиц, имеющих низкий дзета-потенциал. По мере увеличения количества циклов разрушается заряд у частиц с более высоким дзета-потенциалом. При этом необходимо выделить роль отстойника. Как уже отмечалось, резервуар накопитель одновременно является отстойником. В самих установках электронейтрализации отсек отстойника имеет очень незначительный объем и поэтому разделение эмульсии происходит в активной зоне. В зоне отстойника происходит дальнейшая флокуляция частиц и по мере отстаивания размер частиц могут достичь критического диаметра, после чего происходит их флотация. Частицы меньшего диаметра вследствие кинетических сил остаются в отсеке и затем вновь поступают на электрообработку. Очевидно, на этом процессе будет продолжаться, пока эти частицы не достигнут критического размера. Возможно, при очень длительной циклической очистке процесса приведет к полному разделению эмульсии, однако в этом нет особой необходимости, и предел очистки определяется нормами ПДК для каждого случая. Для окончательных выводов исследования в этом направлении должны быть продолжены.

Заключение

Данная работа расширяет возможности использования электронейтрализационного метода очистки сточных вод, как для обычных эмульсий, так и для эмульсии повышенной устойчивости. Результаты работы могут быть использованы при проектировании и строительстве очистных сооружений, а также в системах водоочистки и водоотведения строительных предприятий.

Список библиографических ссылок

1. Минаков В. В., Кривенко С. М., Никитина Т. О. Новые технологии очистки от нефтяных загрязнений // *Экология и промышленность России*. 2002. № 5. С. 7–9.
2. Захватов Г. И., Никитин Ю. В. Использование электронейтрализационного метода очистки стоков от нефтепродуктов на предприятиях электроэнергетики // *Энергетика*. 2015. № 7. С. 33–35.
3. Бусарев А. Г., Селюгин А. С., Сундукова Е. Н., Тухбатуллин Р. Ф. К вопросу очистки хромосодержащих сточных вод // *Фундаментальные исследования*. 2016. № 6. С. 36–41.
4. Oaissa Y. A., Chabani M., Amrane A., Bensmaili. Remoral of tetracycline by electrocoagulation: kinetic and isotherm modeling through adsorption // *Round of Environment Chemistry Engineering*. 2011. № 2. P. 177–181.
5. Vasuderan S., Lakshmi. G., Sozhan J. Electrochemically assisted coagulation for the removal of boron from water using zinc anode // *Desalination*. 2013. № 310. P. 122–129.
6. Mansour S. E., Hasieb I. H. I., Khalef H. A. Removal of cobalt from drinking water by alternating current coagulation // *Journal of Applied Sciences*. 2012. № 12. P. 78–79.
7. Nandi B. K., Patel S. Removal of brilliant green from aqueous solution by electrocoagulation using aluminum electrodes: experimental, kinetics, modeling // *Separation Science technology*. 2014, № 49. P. 601–612.

8. Захватов Г. И. Влияние pH среды на устойчивость водных эмульсий при электрообработке // Успехи современной науки. 2016. № 11. т. 14. С. 170–173.
9. Захватов Г. И. Влияние электрических и физических факторов на процесс электронейтрализационной очистки водных эмульсий // Научные исследования. 2016. № 10. С. 15–23.
10. Захватов Г. И. Опыт очистки сточных вод от нефтепродуктов и взвешенных веществ в энергетике // Известия КГАСУ. 2013. № 4 (26). С. 202–206.

Zakhvatov German Ivanovich

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 cleaning of stability «oil-water» emulsions by cyclic electroneutralization method

Abstract

Problem statement. The waste water containing organic impurities of «oil-water» type emulsions are typical for most enterprises and for building industry too. To clean such wastewater with stable emulsions is particularly difficult. For the treatment of such wastewater, complex treatment or neutralization systems are used, associated with the complexity of maintenance and high economic costs. Used for the treatment of wastewater from emulsified contaminants – the electroneutralization method shows very good results for emulsions with a moderate degree of stability, but it turns out to be ineffective for stable emulsions. In this regard, it is necessary to search for options for the further development of the method of electroneutralization in relation to stable emulsions.

Results. Analysis of the results obtained using installations with multi-electrode systems showed that the use of such installations, both with vertical and horizontal electrode systems, with an increase in the number of electrodes, ceteris paribus, leads to an improvement in cleaning efficiency. This is explained by the role of the contact effect. However, an increase in the number of electrodes leads to an increase in the size of the installation, which increases its cost, footprint, and service conditions. In this regard, the cyclic processing method was investigated using an additional clarifier. It turned out that the cyclic treatment dramatically increases the degree of purification, even when using fairly stable emulsions.

Conclusions. Based on the results obtained, it can be concluded that the cyclic version of the use of the electroneutralization method can be used to purify wastewater from organic pollutants forming stable oil-water emulsions. The cyclic method can be used both in combination with an additional settling tank, and when using separate installations. This method can be used both in the construction of sewage treatment plants and in wastewater systems.

Keywords: electric methods of cleaning, emulsions, waster waters, electroneutralization.

References

1. Minakov V. V., Krivenko S. M., Nikitina N. O. New technologies of oil cleaning // *Ecologiya i promishlennosti Rossiya*. 2002. № 5. P. 7–9.
2. Zakhvatov G. I., Nikitin I. V. The using electroneutralization cleaning method of waste water from the oil products on electroenergy plants // *Energetica*. 2015. № 7. P. 33–35.
3. Busarev A. V., Selugin A. S., Sundukova E, N., Tuhbatullin R.F. About the question of cleaning chromium-content waster waters // *Fundamentalnie issledovaniya*. 2016. № 6 (v. 1). P. 36–41.
4. Oaissa Y. A., Chabani M., Amrane A., Bensmaili. Remoral of tetracycline by electrocoagulation: kinetic and isotherm modeling through adsorption // *Round of Ensiroment Chemistry Engineering*. 2011. № 2. P. 177–181.

5. Vasuderan S. Lakshmi. G. Sozhan J. Electrochemically assisted coagulation for the removal of boron from water using zinc anode // *Desalination*. 2013. № 310. P. 122–129.
6. Mansour S. E., Hasieb I. H. I., Khalef H. A. Removal of cobalt from drinking water by alternating current coagulation // *Journal of Applied Sciences*. 2012. № 12. P. 78–79.
7. Nandi B. K., Patel S. Removal of brilliant green from aqueous solution by electrocoagulation using aluminum electrodes: experimental, kinetics, modeling // *Separation Science technology*. 2014. № 49. P. 601–612.
8. 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.
9. 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.
10. Zakhvatov G. I. Wastewater treatment in the power stations from oil products and weight substances // *Izvestiya KGASU*. 2013. № 4 (26). P. 202–206.