

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

Котов Николай Викторович

доктор физико-математических наук, профессор

E-mail: nvkotov@gmail.com

Казанский Федеральный Университет

Адрес организации: 420008, Россия, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 16

Электронейтрализационная очистка наиболее устойчивых эмульсий

Аннотация

Постановка задачи. Очистка особо устойчивых эмульсий является наиболее сложной проблемой. Современные технологии являются сложными и связаны с большими затратами. Существенный интерес представляет попытка использовать электронейтрализационный метод для этих целей. Это было мотивированно успешным использованием данного метода в других областях.

Результаты. В работе были использованы эмульсии на основе эмульгатора НГЛ 205 и индустриальных масел с добавками. Было установлено, что для наиболее устойчивых эмульсий требуется предварительная химическая обработка. Разрушение устойчивости таких эмульсий может быть достигнуто комплексным методом. Этот метод включает в себя химическую обработку, последующую электрохимическую обработку с использованием электрокоагуляции или электрофлотации и конечную электронейтрализационную обработку. Устойчивые эмульсии на основе индустриальных композиций могут быть разрушены методом электронейтрализации в циклическом варианте. В этом случае в схему включаются два отстойника. В первом отстойнике разделяется 40 % наиболее неустойчивой части эмульсии, а также взвешенные вещества. Второй отстойник используется в циклическом процессе обработки электронейтрализационным методом. Определены оптимальные условия использования электронейтрализационного процесса, а также различные варианты использования такой схемы.

Выводы. Значимость полученных результатов исследования для строительной отрасли состоит в том, что разработанная технология может быть использована при производстве строительных материалов и бетонных конструкций, использующих составы, образующие устойчивые эмульсии, например, при смазке форм. Разработанная технология может применяться для очистки сточных вод строительных предприятий, стоки которых содержат эмульгированные загрязнения и не поддаются обычным методам очистки, ввиду их повышенной устойчивости.

Ключевые слова: очистка сточных вод, эмульсии, электрообработка, электронейтрализация.

Введение

Водные эмульсии, содержащие органические компоненты разной природы имеют соответственно и разные физико-химические свойства. С точки зрения очистки сточных вод наиболее существенным является их устойчивость к разделению, в результате которого эмульгированная органика отделяется от воды, в чем, соответственно, и заключается процесс очистки эмульгированных стоков. Существующие методы очистки эмульгированных загрязнений используют самые различные принципы, среди которых наиболее распространены простое и сорбционное фильтрование, а также флотация. Все они имеют существенные недостатки, обсуждение которых не входило в задачу, поставленную в этой статье. В данном случае рассматриваются устойчивые эмульсии,

которые, как правило, не поддаются очистке обычными методами и, как правило, либо подмешиваются к обычным стокам или сдаются отдельно на нейтрализацию. В последнее время объем устойчивых эмульсий существенно возрастает за счет использования различных органических добавок, являющихся, как правило, стабилизаторами эмульсий.

В строительной индустрии устойчивые эмульсии встречаются достаточно часто. Это, например, связано с использованием составов для смазки форм, применением их в производстве строительных материалов и с другими производственными процессами. Поскольку статья посвящена электрическим методам очистки, следует отметить, что наиболее распространенные методы – электрокоагуляция, электрофлотация и некоторые другие [1-5] для очистки устойчивых эмульсий малоприменимы, поскольку даже для обычных эмульсий они недостаточно эффективны и используются обычно в комбинации с другими методами. Метод электронейтрализации в обычных вариантах также малоэффективен. Несмотря на проведенные исследования с целью выяснения возможностей повышения эффективности метода [6-10], их результаты дали положительный эффект только для эмульсий средней степени устойчивости. Однако использование метода электронейтрализации в циклическом варианте показало перспективность его для использования в области разрушения и очистки более устойчивых эмульсий. Данная статья является результатом исследований в этом направлении.

Выбор направления

Предшествующие исследования, проведенные на эмульсиях повышенной устойчивости, в частности, использовалась эмульсия топлива Т6, показали, что электронейтрализационный метод в циклическом варианте может с успехом использоваться для их очистки. Но для более устойчивых эмульсий, например, на основе промышленного эмульсола НГЛ-205, этот вариант метода не подошел. При исходном содержании эмульсола $200-400 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$ остаточное содержание веществ, экстрагируемых четыреххлористым углеродом даже в этом варианте метода составляло $20-40 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$. Это можно объяснить присутствием в составе эмульсола веществ, резко увеличивающих устойчивость эмульсии.

В связи с этим обстоятельством достижение положительного результата могло быть осуществлено только с помощью комбинированных методов. С этой целью в качестве дополнительного метода был использован электрофлотационный. Данный метод также является безреагентным и, как правило, используется в комбинации с другими. Однако для особо устойчивых эмульсий он малоэффективен, но с использованием дестабилизаторов его эффективность существенно возрастает. В качестве дестабилизатора было решено использовать полиэтиленамин. С целью приближения эксперимента к реальным условиям был использован также первичный отстойник. Это объясняется необходимостью отделения наиболее неустойчивой части эмульсии, ввиду того, что содержание органических веществ может достигать нескольких граммов в литре. Был использован также вторичный отстойник для осуществления процесса рециркуляции.

Экспериментальная часть

Для исследований были выбраны эмульсии на основе эмульсола НГЛ-205, в состав которого входят (вес в %):

- индустриальные масла – 75-80;
- сульфонафтенновые кислоты – 20;
- сода каустическая – 0,3.

Схема установки для обработки таких эмульсий изображена на рис. 1. Она включает в себя первичный отстойник 1, электрофлотатор 2, вторичный отстойник 3, установку электронейтрализации 4, систему рециркуляции с насосом 5. Электрофлотатор 2 был выполнен с нерастворимыми титановыми электродами. Их защита от окисления достигалась путем термообработки в атмосфере эндогаза. Установка электронейтрализации 4 была выполнена с горизонтальными электродами с 18 секциями (19 электродов).

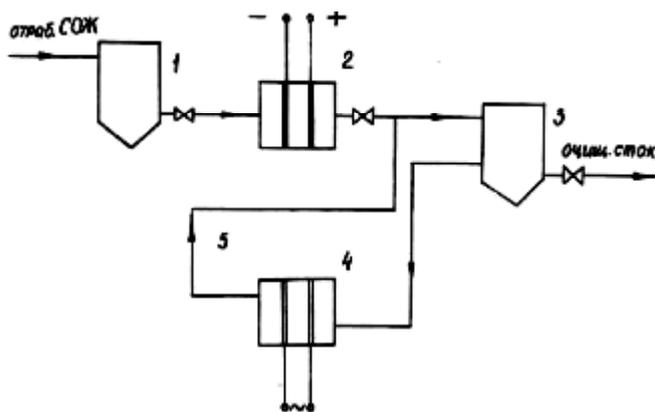


Рис. 1. Схема установки для обработки особо устойчивых эмульсий (иллюстрация авторов)

Электрообработка в этой установке осуществлялась при повышенной плотности тока $0,5 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$. Режим рециркуляции осуществлялся с помощью перистальтического насоса, обеспечивающего заданную линейную скорость в установке электронейтрализации на уровне $7-8 \text{ см} \cdot \text{мин}^{-1}$. Вторичный отстойник 3 имел соотношение объемов по отношению к установке электронейтрализации как 9:1.

Для приближения эксперимента к реальным условиям в качестве эмульсии использовалась отработанная СОЖ на базе эмульсола НГЛ-205. Процесса обработки по данной схеме осуществлялся следующим образом. Отработанная СОЖ заливалась в первичный отстойник 1, где она выдерживалась в течение 4-5 суток. В результате отстаивания происходило разделение эмульсии, при этом остаточное содержание веществ, экстрагируемых CCl_4 , составляло $200-400 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$. Данная операция является необходимой перед подачей эмульсии в электрофлотатор. Электрообработка в электрофлотаторе осуществлялась после предварительного введения дестабилизатора эмульсии – полиэтиленамина в количестве $5 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$. Обработанная в электрофлотаторе эмульсия подавалась во вторичный отстойник 3, где отстаивалась в течение суток. Осветленная часть эмульсии из вторичного отстойника 3 подавалась самотеком в установку электронейтрализации 4, где происходила ее обработка в циклическом режиме. Система рециркуляции 5 связывала установку с вторичным отстойником 3. В этом случае подача эмульсии из электрофлотатора 2 прекращалась. В связи с этим объемы отстойников 1 и 3 были одинаковыми, для того, чтобы обработать всю эмульсию из отстойника 1. Таким образом, очистка особо устойчивых эмульсий осуществлялась порционно. Это вполне допустимо, учитывая относительно небольшой объем таких эмульсий в строительных и других предприятиях.

В процессе циклической обработки периодически брались пробы на их анализ веществ, экстрагируемых CCl_4 . Количество циклов электрообработки определялось по скорости подачи эмульсии в установку и времени электрообработки. Несмотря на относительно высокую электродную плотность тока – $0,5 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$, напряжение при электрообработке не превышало 12 В. Это нужно объяснить достаточно высокой электропроводностью эмульсии. На рис. 2 представлены результаты такой комплексной очистки.

В эксперименте использовалась установка с 19 титановыми электродами. Увеличение количества электродом при прочих равных условиях обеспечивает увеличение эффективности обработки. Установки с 15-20 электродами дают наибольший эффект, но дальнейшее увеличение не приводит к росту эффективности. Как видно из приведенного графика, максимальный эффект разделения эмульсии наступает после приблизительно 20 циклов, при этом остаточное содержание веществ, экстрагируемых CCl_4 находится на уровне $1 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$, что позволяет сбрасывать эту очищенную эмульсию в общий сток предприятия. Данная схема может быть использована в двух вариантах. Согласно одному из них можно отстоявшуюся в отстойнике 2 эмульсию перелить в электронейтрализатор 4 и соединить его выход с входом. Тогда эмульсия будет обрабатываться в циклическом режиме без использования отстойника 3 до уровня очистки $\leq 1 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$. Такой вариант удобен при малых объемах эмульсии, когда её объём

соизмерим с объёмом электронейтрализатора. Тогда можно использовать схему первой ступени очистки: первичный отстойник – 1, электрофлотатор – 2, вторичный отстойник – 3. Тем самым сокращается общее время обработки.

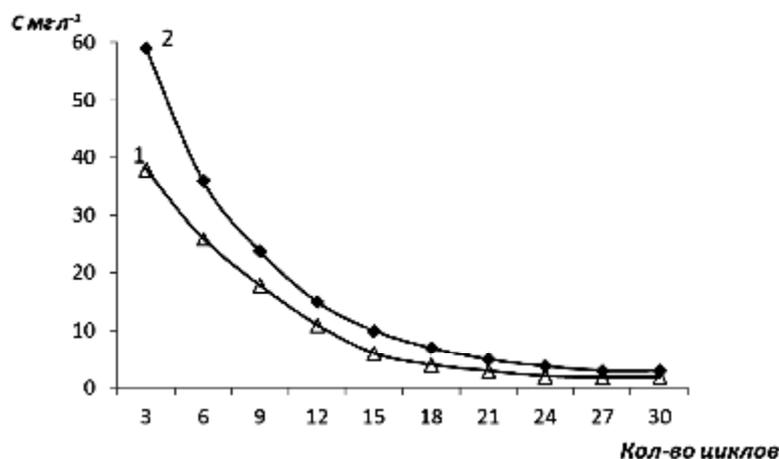


Рис. 2. Зависимость остаточного содержания веществ, экстрагируемых CCl_4 при обработке СОЖ в циклическом режиме: $I = 0,5 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$, $V = 10 \text{ см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$, $d = 5 \text{ см}$, $n = 19$ электродов. 1 – $C_{\text{нач.}} = 128$, 2 – $285 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$ (иллюстрация авторов)

Согласно другому варианту используется третий отстойник. В этом случае жидкость, отстоявшаяся во вторичном отстойнике 3, из его нижней части, но выше уровня осадка, если имеются взвешенные вещества, направляют в этот отстойник и зацикливают его с установкой электронейтрализации 4, где происходит электрообработка с достижением уровня очистки $\leq 1 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$ по веществам, экстрагируемым CCl_4 . Данный метод удобен, как и первый вариант тем, что параллельно можно осуществлять обработку новой эмульсии по первой стадии очистки. Отличием здесь является то, что можно обрабатывать большие объёмы эмульсии, если это свойственно данному предприятию.

Переходя к обсуждению полученных результатов, следует признать, что данный комбинированный метод очистки особо устойчивых эмульсий является весьма сложным в техническом исполнении, хотя затраты на проведение процесса очень низкие. Фактически это только расход электроэнергии $1,5\text{-}2,5 \text{ кВт} \cdot \text{ч} \cdot \text{м}^{-3}$. Замена процесса электрофлотации на электрокоагуляцию является нецелесообразной, так как в процессе образуется большое количество сильнообводненного осадка, а растворение алюминиевых или железных электродов делает процесс реагентным, так как расходуются алюминий или сталь.

Однако, несмотря на сложность процесса, его использование является вполне целесообразным, так как других, более простых методов, фактически не существует. Передача же эмульсии на станции химической нейтрализации является весьма затратной, особенно при значительных количествах таких эмульсий. Разумеется, данная технология не является абсолютно совершенной и требуется проведение дальнейших исследований в этом направлении. Но, вероятнее всего, другие варианты очистки особо устойчивых эмульсий также будут комбинированными.

Есть ли перспективы прямого использования метода электронейтрализации без использования других методов обработки. Разумеется, это было бы наиболее оптимальным решением проблемы. В этой связи, на наш взгляд, целесообразен процесс с использованием деэмульгаторов, как при обработке нефти на нефтепромыслах. Как известно, деэмульгаторы, вводимые в эмульсию типа «масло-вода» в очень незначительных количествах существенно снижают устойчивость эмульсий этого типа. В этом отношении сложным является подбор деэмульгатора, так как для каждого вида особо устойчивой эмульсии, по-видимому, требуется подбор деэмульгаторов разного типа. В этой связи потребуется большое количество экспериментов, поскольку работы в этом направлении, именно для особо устойчивых эмульсий, не проводились. Это, с нашей точки зрения, наиболее перспективное направление. Другое направление связано с дальнейшим совершенствованием метода электронейтрализации.

Заключение

На основе выполненных исследований, а также ранее полученных результатов разработана технология очистки особо устойчивых эмульсий. Она основана на использовании комбинированного метода. Метод включает дополнительную обработку в электрофлотаторе с последующей электрообработкой в электронейтрализаторе. Обработка осуществляется в циклическом варианте и использовании двух отстойников. При этом возможны две модификации метода в зависимости от количества эмульсии, но исследован только базовый вариант. Два других варианта исследовались частично. Предложены два перспективных направления для дальнейшего совершенствования очистки особо устойчивых эмульсий. Данная технология может быть использована в производстве строительных материалов, производстве бетонных и железобетонных конструкций и других производствах, использующих особо устойчивые эмульсии.

Список библиографических ссылок

1. 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.
2. 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.
3. Merzouk B., Madani K., Seki A. Using electrocoagulation-electroflotation technology to treat synthetic solution and textile wastewater, two case studies // *Desalination*. 2010. № 250. P. 573–577.
4. Oaissa Y. A., Chabani M., Amrane A., Bensmaili. Removal of tetracycline by electrocoagulation: kinetic and isotherm modeling through adsorption // *Round of Environment Chemistry Engineering*. 2011. № 2. P. 177–181.
5. 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.
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. Влияние электрических и физических факторов на процесс электронейтрализационной очистки водных эмульсий // *Научные исследования*. 2016. № 10. С. 15–23.
8. Захватов Г. И., Никитин Ю. В. Электронейтрализационные установки для очистки сточных вод от нефтепродуктов : сб. ст. IX Международной научно-практической конференции «Экология и безопасность жизнедеятельности» / ПГСХА. Пенза, 2009. С. 86–88.
9. Захватов Г. И. Влияние pH-среды на устойчивость водных эмульсий при электрообработке // *Успехи современной науки*. 2016. № 11. Т. 14. С. 170–173.
10. Захватов Г. И., Никитин Ю. В. Использование электронейтрализационного метода для очистки сточных вод на предприятиях электроэнергетики // *Энергетик*. 2013. № 7. С. 33–35.

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

Kotov Nikolai Viktorovich

doctor of physical-mathematical sciences, professor

E-mail: nvkotov@gmail.com

Kazan Federal University

The organization address: 420008, Russia, Kazan, Kremlevskaia st., 16

The electroneutralization cleaning of most water emulsions

Abstract

Problem statement. Cleaning highly stable emulsions is the most difficult problem. Modern technologies are complex and costly. Of significant interest is the attempt to use the electroneutralization method for these purposes. This was motivated by the successful use of this method in other areas.

Results. In this work, emulsions based on NGL 205 emulsifier and industrial oils with additives were used. It was found that a pre-chemical treatment is required for the most stable emulsions. The destruction of the stability of such emulsions can be achieved by a complex method. This method includes chemical treatment, the subsequent electrochemical treatment using electrocoagulation or electro-flotation and the final electrolyte neutralization treatment. Sustainable emulsions based on industrial compositions can be destroyed by electrically neutralization in a cyclic manner. In this case, two sedimentation tanks are included in the scheme. In the first clarifier, 40 % of the most unstable part of the emulsion is separated, as well as suspended substances. The second settling tank is used in the cyclic process of processing by an electrolytic neutralization method. The optimal conditions for the use of the electrolytic neutralization process, as well as various options for using such a scheme, have been determined.

Conclusions. The value of the results obtained for the construction is that the developed technology can be used in the production of building materials and concrete structures using compositions that form stable emulsions, for example, in the lubrication of forms. The developed technology can be used for wastewater treatment of construction enterprises whose effluents contain emulsified contaminants that are not amenable to conventional purification methods, due to their increased stability.

Keywords: sewage treatment, emulsions, electrical treatment, electroneutralization.

References

1. 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.
2. 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.
3. Merzouk B., Madani K., Seki A. Using electrocoagulation-electroflotation technology to treat synthetic solution and textile wastewater, two case studies // *Desalination*. 2010. № 250. P. 573–577.
4. Oaissa Y. A., Chabani M., Amrane A., Bensmaili. Removal of tetracycline by electrocoagulation: kinetic and isotherm modeling through adsorption // *Round of Environment Chemistry Engineering*. 2011. № 2. P. 177–181.
5. Busarev A. V., Selugin A. S., Sundukova E. N., Tuhbatullin R. F. About the question of cleaning chromium-content wastewater // *Fundamentalnye issledovaniya*. 2016. № 6. V. 1. P. 36–41.
6. Zakhvatov G. I., Nikitin I. V. The using electroneutralization cleaning method of waste water from the oil products on electroenergy plants // *Energetic*. 2015. № 7. P. 33–35.
7. 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.
8. Zakhvatov G. I., Nikitin I. I. The electroneutralization supplies for waste water cleaning from oil products : dig. of art. IX International scientific-practical conference «Ecology and lifesafety» / PGSHA, Penza, 2009. P. 86–88.
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., Nikitin Y. V. The using of electroneutralization method for wastewater cleaning on electric power enterprises // *Energetic*. 2013. № 7. P. 33–35.