



ПРОСПЕКТ СВОБОДНЫЙ-2015

МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ СТУДЕНТОВ,
АСПИРАНТОВ И МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ

ЭЛЕКТРОННЫЙ СБОРНИК МАТЕРИАЛОВ
МЕЖДУНАРОДНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ СТУДЕНТОВ,
АСПИРАНТОВ И МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ
«ПРОСПЕКТ СВОБОДНЫЙ-2015»,
ПОСВЯЩЕННОЙ 70-ЛЕТИЮ ВЕЛИКОЙ ПОБЕДЫ

КРАСНОЯРСК, СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

15-25 АПРЕЛЯ 2015 Г.

Министерство образования и науки Российской Федерации
ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет»

Сборник материалов
Международной конференции студентов,
аспирантов и молодых ученых
«Перспектив Свободный-2015»,
посвященной 70-летию Великой Победы

Красноярск, Сибирский федеральный университет, 15-25 апреля 2015 г.

Красноярск, 2015.

«Водоснабжение. Водоотведение. Охрана и рациональное использование водных ресурсов»



ПРОСПЕКТ СВОБОДНЫЙ-2015

МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ СТУДЕНТОВ, АСПИРАНТОВ И МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ

Красноярск, Сибирский федеральный университет, 15-25 апреля 2015 г.



УДК 628.31

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ СТОЧНЫХ ВОД,
СОДЕРЖАЩИХ ИОНЫ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ
СОРБЕНТОМ AKDOLIT – GRAN**

Андреева С.А., Курилин С.С.

научный руководитель канд. техн. наук Курилина Т.А.

Сибирский федеральный университет

Сорбционное извлечение металлов является одним из эффективных методов очистки стоков гальванического производства, эффективность сорбционной очистки в зависимости от применяемого сорбента составляет 80 – 95 %. Сорбционный метод очистки сточных вод с использованием природных сорбентов известен давно, однако, существует большой класс природных сорбентов – минералов, которые из-за недостаточной изученности не нашли широкого применения [1 – 3]. Между тем, высокие сорбционные свойства, дешевизна, распространенность в природе делают их экономически целесообразным сырьем в технологиях очистки производственных сточных вод. Применение природных материалов в очистке сточных вод приемлемо с экологической и экономической точки зрения, но зачастую такие материалы не обладают нужными сорбционными свойствами и их необходимо термически модифицировать. В результате модифицирования получается сорбенты с отличной от исходного минерала природной поверхностью и сочетающие в себе полезные свойства исходного материала и синтетических сорбентов [4]. В качестве сорбента для очистки сточных вод, содержащих ионы тяжелых металлов, использовали Akdolit Kesselburger Pelm Gran CM3 (Akdolit-Gran). Данный сорбент, в основе которого доломитовое сырье, производится в Германии и широко используется на Западе и Европейской части РФ. Природный доломит – осадочная карбонатная горная порода от белого до темно-серого цвета, преимущественно состоящая из порообразующего минерала класса карбонатов – доломита $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. Akdolit-Gran является щелочным материалом, приготовленным из отборных доломитовых пород, применяется в качестве фильтрующей и сорбционной загрузки для очистки природных и сточных вод. Материал сорбента проходит тепловую модификацию, путем термической обработки минерала. Прокаливание способствует разрыхлению породы с образованием структур с большей пористостью и удельной поверхностью, также термическая обработка позволяет улучшить свойства породы, что связано с процессами, происходящими в образце при термическом воздействии. Изменение значений емкости при этом объясняется химическими превращениями, происходящими при обработке сорбента.

Данный сорбционный материал полностью соответствует международным требованиям DIN EN 1017 тип А для использования в питьевых целях, имеет стабильную структуру, высокую химическую и биологическую безопасность, высокую стойкость к истиранию. Плотность хранения: 1,2 – 1,3 т/м³, химически и гранулометрически однороден. Доставка с завода-производителя в полиэтиленовых пакетах 1 кг, 25 кг и свободно – транспортными средствами.

Форма зерен сферическая со следующими размерами:

размер 0	0,5 – 1,2 мм
размер I	0,5 – 2,5 мм
размер II	2,0 – 4,5 мм
размер III	4,0 – 7,0 мм



Примерный химический состав Akdolit-Gran: карбонат кальция CaCO_3 – 68,9 %; оксид кальция CaO – 1,4%; оксид магния MgO – 25,4%; карбонат магния MgCO_3 – 0,6%; оксид железа Fe_2O_3 – 0,6%; оксид алюминия Al_2O_3 – 2,7%; оксид кремния SiO_2 – 0,3%; вода H_2O – 2,7%. Значения представляют собой средние за несколько лет регулярного тестирования.

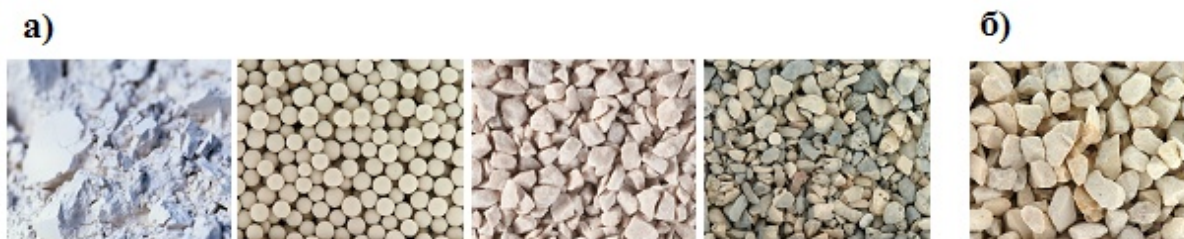


Рис. 2. Сорбент Akdolit-Gran: а) – размер зерен сорбента, б) – руда, для производства сорбента

Состав данного сорбента позволяет рассматривать этот материал в качестве потенциального сорбента-ионообменника, так как чаще всего в качестве обменных ионов выступают ионы кальция, магния, алюминия и т.д. Сорбция катионов обычно происходит как по механизму ионного обмена (обмен с катионами, находящимися в межпакетных пространствах), так и путем образования комплексных соединений [5].

Задачей исследований было изучение физико-химических и сорбционных свойств сорбента Akdolit-Gran. Минералогический состав сорбента определен на основании данных рентгеноструктурного анализа и термограммы. По данным этих анализов в процессе термообработки происходят различные химические превращения, в результате которых образуются карбонат кальция и оксид магния.

Исследования процесса сорбции тяжелых металлов проводили в статических условиях методом отдельных навесок (размер зерен 0) с использованием модельных растворов со следующими концентрациями: $\text{Cu}^{2+}=60$ мг/дм³; $\text{Ni}^{2+}=15$ мг/дм³; $\text{Zn}^{2+}=20$ мг/дм³. Данные концентрации наиболее распространены в сточных водах металлообрабатывающих предприятий. Исходная величина pH была 7-7,5, при использовании сорбента Akdolit – Gran величина pH в модельных сточных жидкостях изменялась до 8,0 – 9,0, что объясняется щелочной природой сорбента. Приготовленные растворы сточных вод с заданной концентрацией ионов меди, никеля и цинка предварительно нейтрализовали известью, а затем помещали в конические колбы, объемом 250 мл и вводили разное количество сорбционного материала. Колбы выдерживали при периодическом помешивании в лабораторных условиях (при $t = 40 \pm 3^\circ\text{C}$) в течение 30 минут, после чего раствор фильтровали («синяя лента») и анализировали. Остаточную концентрацию определяли на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой IСAP-6500. Полученные результаты эксперимента представлены в таблице 1.

Таблица 1. результаты эксперимента

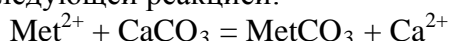
N п/п	Доза Akdolit – Gran, гр/дм ³	C _{ост} , мг/дм ³		
		Cu ²⁺	Ni ²⁺	Zn ²⁺
1	1,0	2,256	1,986	0,128
2	1,2	2,208	0,938	0,356
3	1,4	2,210	0,623	0,208
4	1,6	1,178	1,183	0,235
5	1,8	1,932	1,926	1,025
6	2,0	3,701	2,258	1,628



Анализ табличных данных показывает, что использование исследуемого материала в качестве сорбента позволяет значительно снижать концентрацию ионов тяжелых металлов в исходной воде.

По данным таблицы получили графические зависимости остаточной концентрации ионов тяжелых металлов от дозы сорбционного материала. Нелинейный характер кривых позволяет найти оптимальное значение дозы сорбента Akdolit-Gran для извлечения ионов тяжелых металлов. Найденные опытным путем дозы рекомендуемого сорбционного материала показывают, что при увеличении или уменьшении массовой доли снижается степень сорбции, оптимальная доза Akdolit – Gran 1,4 – 1,6 г/дм³.

Полученные данные дают основания предположить, что механизм взаимодействия с компонентами сорбента ионов тяжелых металлов (Cu²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺) можно выразить следующей реакцией:



Взаимодействие катионов тяжелых металлов сопровождается образованием малорастворимых осадков MetCO₃, которые легко отделяются от воды. Происходит внутреннее осаждение катионов в кристаллическую решетку сорбента.

Количество ионов меди в фазе сорбента (величина адсорбции) *A* рассчитывали по уравнению. Величина адсорбции или сорбционная емкость – это количество вещества, которое способен поглощать сорбент на единицу своей массы. Сорбционный процесс самопроизвольный, имеет обратимый характер. При сорбции происходит поглощение и концентрирование веществ из раствора на поверхности и в порах сорбента.

Коэффициент распределения металла между раствором и карбонатом *K_д* определяли тоже по формуле, также была определена степень извлечения металла из раствора. Результаты расчетов приведены в таблице 2.

Таблица 2. Сорбционная емкость поглощения Akdolit – Gran (мг/г)

№ п/п	Доза Akdolit – Gran, г/дм ³	Cu ²⁺	Ni ²⁺	Zn ²⁺
1	1	57,74	13,01	19,87
2	1,2	48,16	11,71	16,37
3	1,4	41,28	10,27	14,14
4	1,6	36,76	8,63	12,35
5	1,8	32,26	7,26	10,54
6	2,0	28,15	6,37	9,19

Таблица 3. Коэффициент распределения металла между раствором и сорбентом (г/дм³)

№ п/п	Доза Akdolit – Gran, г/дм ³	Cu ²⁺	Ni ²⁺	Zn ²⁺
1	1	25,59	6,55	155,23
2	1,2	21,81	12,48	45,98
3	1,4	18,68	16,48	67,98
4	1,6	31,20	7,29	52,55
5	1,8	16,69	3,77	10,28
6	2,0	7,61	2,83	5,64



Таблица 4. Степень извлечения металлов из растворов (%)

N п/п	Доза Akdolit – Gran, г/дм ³	Cu ²⁺	Ni ²⁺	Zn ²⁺
1	1	96,24	86,76	99,36
2	1,2	96,32	93,75	98,22
3	1,4	96,32	95,85	98,96
4	1,6	98,03	92,11	98,92
5	1,8	96,78	87,16	94,87
6	2,0	93,83	84,94	91,86

Сорбционная способность Akdolit – Gran различается. Оценка эффективности сорбента для извлечения металлов из водных растворов с помощью удельной сорбционной емкости может привести к ошибочным выводам. Так, оценка эффективности иммобилизации тяжелых металлов с помощью значений сорбционной емкости дает следующий ряд сорбции: $Cu^{2+} > Zn^{2+} > Ni^{2+}$, а с помощью коэффициента распределения металла и степени извлечения металлов видим следующую последовательность: $Zn^{2+} > Cu^{2+} > Ni^{2+}$. Это связано с тем, что параметр сорбционной емкости зависит от массы взятого образца.

Ионный потенциал, т.е. поверхностный заряд иона можно использовать для оценки степени «поверхностной диссоциации» и поэтому признаку исследованные металлы располагаются в ряд: $Zn^{2+} > Cu^{2+} > Ni^{2+}$, что соответствует экспериментально полученным данным.

Данные экспериментальных исследований были использованы для разработки схемы по обезвреживанию сточных вод, содержащих ионы тяжелых металлов с применением современного сорбента Akdolit – Gran.

Список литературы

1. Андрышев А.К., Об эффективной технологии очистки хромсодержащих сточных вод с применением модифицированных сорбентов / А.К. Андрышев, В.П.Колпаков, Ю.И.Лопухов, Г.К. Даумова // Водочистка. Водоподготовка. Водоснабжение, № 9, – 2014 г.
2. Оразова С.С., Эффективность использования природных сорбентов восточного Казахстана в очистке воды от ионов тяжелых металлов (Cu^{2+}) / С.С. Оразова, В.М. Белов. В.В. Евстигнеев // Известия Томского политехнического университета, № 2, т. 311, – 2007 г.
3. Щербаков А.В., Очистка стоков от солей тяжелых металлов / А.В. Щербаков // Энергосбережение и водоподготовка, № 3, – 2013 г.



ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ ХРОМСОДЕРЖАЩИХ СТОЧНЫХ ВОД

Бобрик А. Г.

научный руководитель канд. хим. наук, профессор Халтурина Т. И.

Сибирский федеральный университет

Крупнейшими источниками загрязнения водной среды являются предприятия машиностроительной промышленности. Основными отходами машиностроения являются сточные воды гальванических цехов, содержащие в том числе и ионы Cr^{6+} .

Несмотря на то, что сейчас известны более совершенные методы очистки воды, на многих предприятиях продолжают использовать реагентный метод, так как очистка стоков носит непрерывный характер, а это затрудняет установку нового технологического оборудования на старых площадях, а строительство нового здания под очистные сооружения требует значительных дополнительных инвестиций.

Целью данной работы являлось изучение процесса реагентного обезвреживания хромсодержащих сточных вод для получения математической модели и последующей оптимизации.

Исследования проводились с помощью планирования эксперимента по методу Бокса-Хантера [1], что позволило получить коэффициенты регрессии с одинаковой оценкой дисперсии.

В качестве варьируемых факторов были приняты следующие: X_1 - исходная концентрация ионов Cr^{6+} в стоках, мг/дм^3 ; X_2 - $\text{pH}_{\text{исх}}$; X_3 - доза реагента восстановителя, мг/дм^3 . Оценочными критериями являлись: Y_1 - остаточная концентрация ионов Cr^{6+} , мг/дм^3 ; Y_2 - объем осадка, %.

Факторы и уровни их варьирования приведены в таблице 1.

Таблица 1. Факторы и уровни их варьирования

Фактор	Интервал	+1,68	+1	0	-1	-1,68
X_1	30	145,4	125	95	65	40,6
X_2	0,5	2,84	2,5	2,0	1,5	1,16
X_3	108	523,44	450	342	234	160,56

По результатам экспериментальных исследований были получены уравнения регрессии, адекватность которых, проверялась по критерию Фишера:

$$\hat{Y}_1 = 3,024 + 2,9X_1 + 0,867X_2 - 1,301X_3 + 0,86X_1X_2 - 0,0975\tilde{O}_1\tilde{O}_3 + 0,5915\tilde{O}_2\tilde{O}_3 + 0,61X_1^2 + 0,65X_2^2 + 0,34X_3^2$$

$$\hat{Y}_2 = 7,01 + 0,71X_3 - 1,46X_1X_2 - 0,58\tilde{O}_2^2 - 0,87\tilde{O}_3^2$$

По полученным уравнениям регрессии была проведена оптимизация, которая позволила получить регулировочные диаграммы, позволяющие определить области совместной оптимальности (рис. 1, а, б, в).



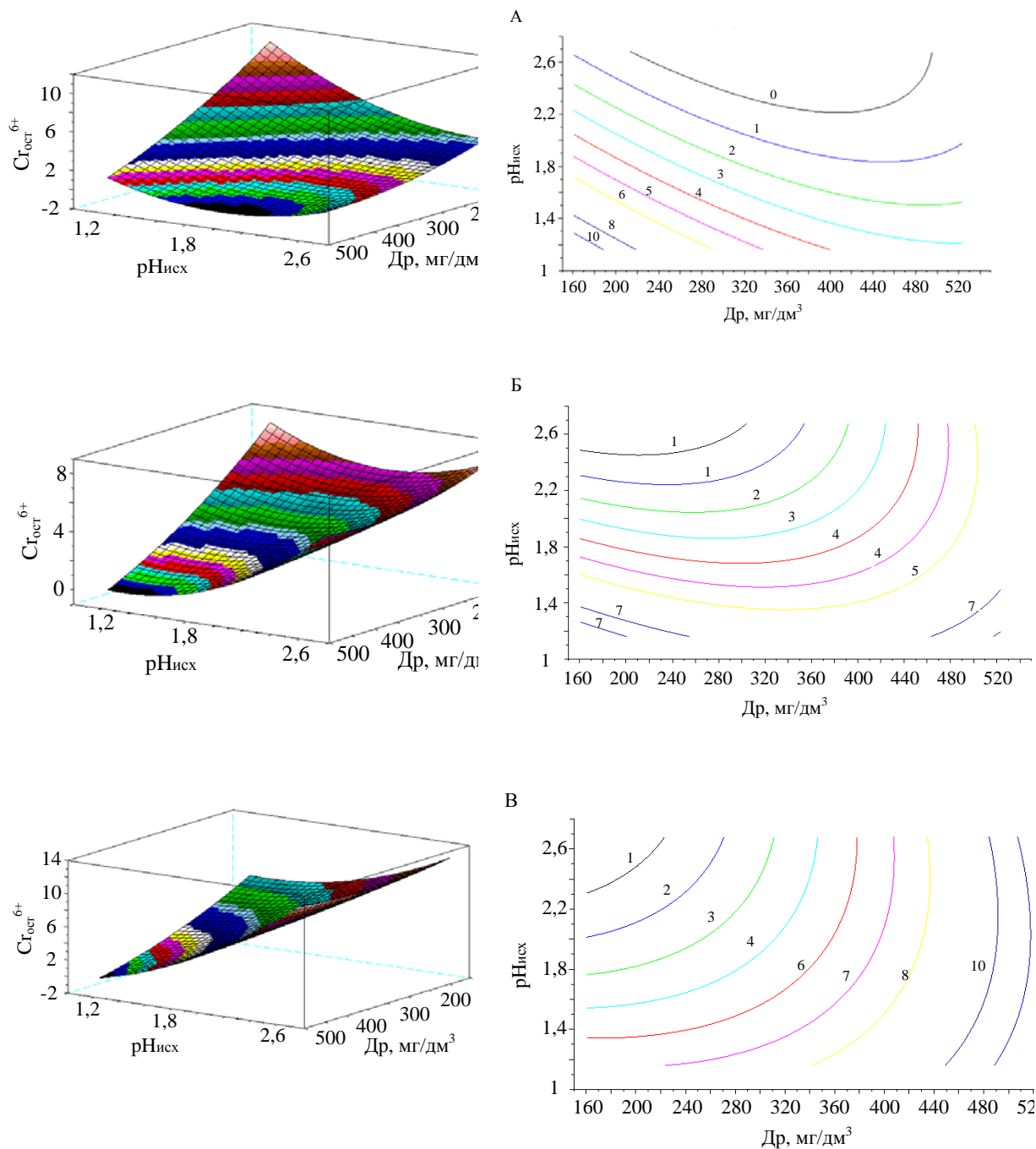


Рис. 1. Регулировочные диаграммы: а) при исходной концентрации $Cr^{6+} = 65 \text{ мг/дм}^3$, б) при исходной концентрации $Cr^{6+} = 95 \text{ мг/дм}^3$, в) при исходной концентрации $Cr^{6+} = 125 \text{ мг/дм}^3$

Как видно из представленных регулировочных диаграмм с увеличением исходной концентрации ионов хрома в обрабатываемой воде, область совместной оптимальности смещается в сторону больших значений доз реагентов и меньшей величины рН.

Из литературных источников известно [2,3] применение реагентов, полученных из отходов производств для обезвреживания сточных вод, содержащих токсичные примеси. Учитывая региональные условия, представляло интерес изучить возможность

использования отходов предприятия Норильского ГМК, гранулированного металлургического шлака для очистки хромосодержащих стоков.

Анализ гранулированного металлургического шлака позволил определить его химический состав: Co - 0,4%; Al_2O_3 – 9%; Ni – 1,2%; Fe – 30%; CaO – 8%, MgO – 7%; S – 0,8%; SiO_2 - 43%; Cu – 0,6%. В шлаке содержится большое количество Fe и Al, ионы которых обладают коагулирующими свойствами, то был получен раствор для очистки хромосодержащих сточных вод.

Результаты исследований по обработке хромосодержащих стоков раствором реагента, позволили построить зависимость остаточной концентрации ионов хрома от дозы реагента, при исходной концентрации ионов хрома 65 мг/дм^3 , $pH = 3$. (рис.2)

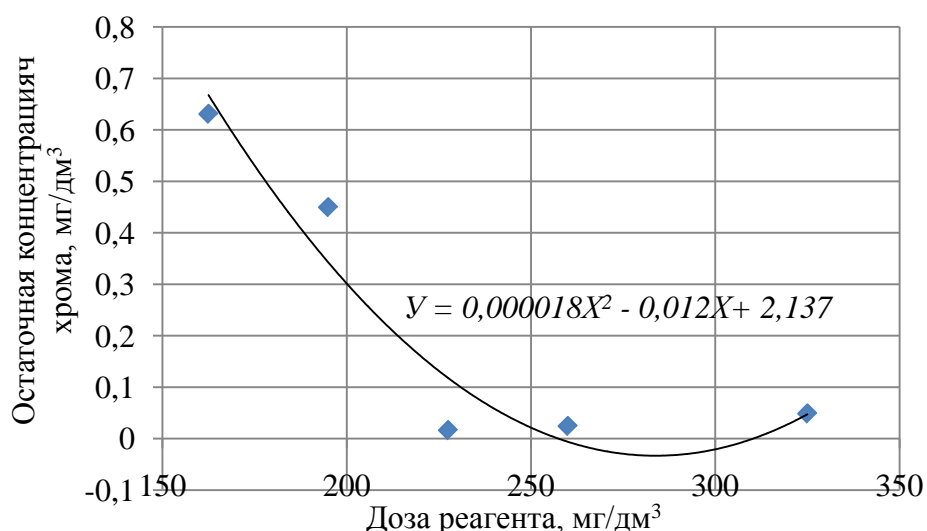


Рис. 2. Зависимость остаточной концентрации ионов хрома от дозы реагента, полученного из металлургического шлака

Как видно из рисунка 2 оптимальная доза реагента, составляет 3,5 мг на 1 мг шестивалентного хрома, что значительно меньше, чем для товарного $FeSO_4 \cdot 7H_2O$. Это связано с тем, что смешанный коагулянт обладает более эффективными коагулирующими свойствами, позволяющими заметно снизить чувствительность процесса коагуляции к солевому составу и расширить зоны коагуляции.

Для анализа химического состава осадка был применен термогравиметрический анализ. Исследования проводились на приборе NETZSCH STA 449F1.

Термограмма представлена на рисунке 3, в виде кривых: ТГ - термовесовой, (%), ДТГ - дифференциально-термогравиметрической, (%/мин) и ДСК – дифференциальной сканирующей калориметрии, (мкВ/мг).

Из термограммы видно, что при $t = 109^{\circ}C$ эндозффект объясняется дегидратацией. Термоэффект при $t = 183,8^{\circ}C$ характерен как для кристобалита ($\alpha - SiO_2$), а также и для гетита ($\alpha - FeOOH$). Экзоэффект при $t = 336,3^{\circ}C$ связан с дегидратацией гетита и переходом его в магнетит, при этом возможно образование промежуточного продукта $Al_2O_3 \cdot H_2O$ – бемита и мало гидратированного $Cr_2O_3 \cdot H_2O$, при дальнейшем увеличении температуры $t = 552,0^{\circ}C$, $t = 660,9^{\circ}C$ наблюдаются полиморфные превращения $\alpha - Fe_2O_3$ в $\gamma - Fe_2O_3$, а также возможно выделение конституционной воды, образование $\gamma - Al_2O_3$ и феррита хрома $FeO \cdot Cr_2O_3$. Пик при $t = 912,9^{\circ}C$ объясняется наличием в образце магнетита $FeO \cdot Fe_2O_3$ [4].



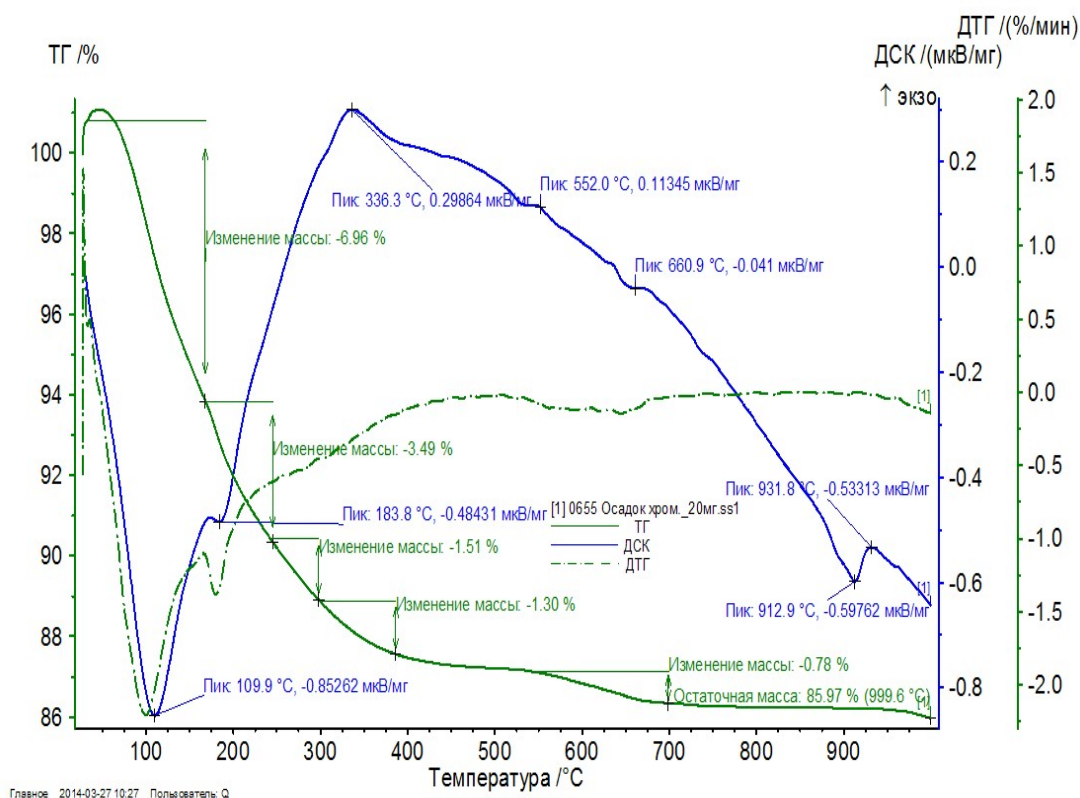


Рис. 3. Термограмма осадка

Результаты исследований по изучению состава осадка при обработке данным раствором реагента, показали, что основной химический состав осадка представлен магнетовосприимчивыми формами железа, которые имеют высокую внутреннюю и поверхностную энергию, а следовательно сорбционную и ионообменную способность, что и объясняет большую эффективность процесса очистки по сравнению с обработкой стоков товарным реагентом.

Кроме того, возможность использования коагулирующего раствора реагента, полученного из металлургического шлака, позволяет утилизировать отходы металлургического производства, тем самым снижая техногенное воздействие на окружающую среду, в соответствии с Федеральным законом «Об отходах производства и потребления».

Список литературы

1. Ахназарова С. Л., Кафаров В. В. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии. - М.: Высш. шк., -1978, с 99-114.
2. Халтурина Т.И., Курилина Т.А., Чурбакова О.В. Использование природных материалов Красноярского края для очистки сточных вод и обработки осадка//Вестник МАНЭБ.-2009, том14, №6, с.169-174.
3. Халтурина Т. И., Чурбакова О. В., Бобрик А. Г. Реагентная обработка хромосодержащих сточных вод. Вестник ИрГТУ. 2014. с. 128-133.
4. Иванова В. П., Касатов Б. П., Красавина Т. Н., Розина Е. Л. Термический анализ минералов и горных пород., «Недра», -1974, с 399.



ИОННЫЙ ОБМЕН $\text{Cu}^{2+} - \text{H}^+$ В АППАРАТЕ С КОЛЬЦЕВЫМ СЛОЕМ КАТИОНИТА LEVATIT S100

Быков А.А., Захаров Д.Е.,

научный руководитель доктор технических наук Натареев С.В.

Ивановский государственный химико-технологический университет

Для очистки промышленных сточных вод и растворов от ионов тяжелых металлов широкое применение получили аппараты с неподвижным слоем ионита, к неоспоримым преимуществам которых можно отнести простоту конструкции, надежность работы, высокую степень очистки загрязненной воды и т.д. Из существующих конструкций аппаратов с неподвижным слоем ионита выделим аппараты с кольцевым слоем ионита, которые применяются в водоочистных установках большой производительности. Совершенствование работы ионообменных аппаратов, несомненно, связано с дальнейшим развитием математических моделей и инженерных методов расчета, основанных на современных представлениях о равновесии и кинетики ионного обмена, а также гидродинамики движения подвижных фаз в аппарате.

В работе рассматривается математическое описание ионного обмена в кольцевом адсорбере для систем водный раствор CuSO_4 – катионит Леватит S100(Н-форма). При моделировании процесса ионного обмена используем следующие допущения: катионит имеет изотропную структуру, концентрация сорбируемого вещества в начальный момент времени в слое катионита равна нулю, скорость процесса лимитируется внешней и внутренней диффузией, равновесие ионного обмена описывается уравнением изотермы Никольского, раствор движется через слой катионита от наружной решетки к внутренней при наличии эффекта продольного перемешивания. Схема движения раствора через слой катионита показана на рис. 1.

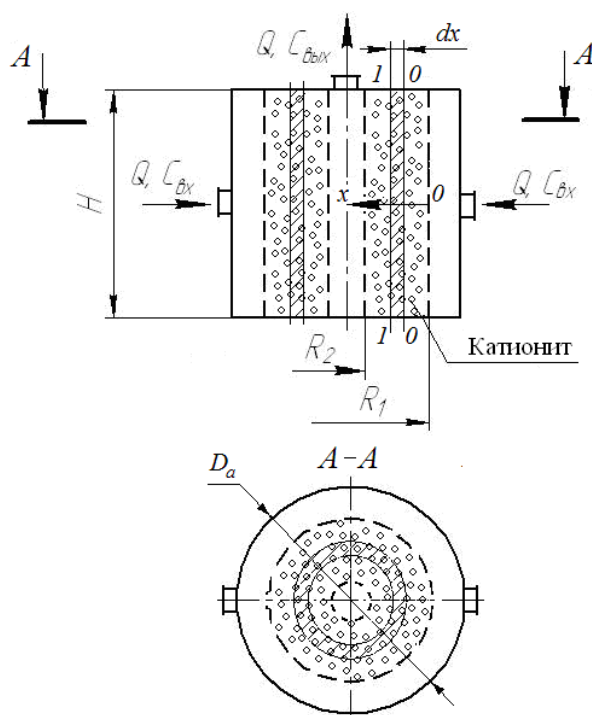


Рис. 1. Схема движения раствора в аппарате.



Математическое описание процесса ионного обмена в кольцевом слое катионита включает следующие уравнения:

уравнение материального баланса:

$$\varepsilon \frac{\partial C}{\partial \tau} + (1 - \varepsilon) \frac{\partial \bar{C}_{cp}}{\partial \tau} + \frac{(v_{вх} R_1 + D_x) \varepsilon}{R_1 - x} \frac{\partial C}{\partial x} = D_x \varepsilon \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}; (1)$$

уравнение диффузии для сферической частицы:

$$\frac{\partial \bar{C}}{\partial \tau} = \bar{D}_{эф} \left(\frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \bar{C}}{\partial r} \right); (2)$$

уравнение изотермы Никольского для случая обмена двухвалентного иона на одновалентный:

$$K_c = \frac{(C_{вх} - C_p)^2 \bar{C}_{cp.p}}{(a_0 - \bar{C}_{cp.p})^2 C_p}; (3)$$

начальные и граничные условия:

$$C|_{\tau=0} = 0, (4)$$

$$QC_{вх} = QC|_{x=0} - 2D_x \varepsilon \pi H R_1 \left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x=0}, (5)$$

$$\left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x=h} = 0, (6)$$

$$\bar{C}_{cp}|_{\tau=0} = \bar{C}|_{\tau=0} = 0, (7)$$

$$\left. \frac{\partial \bar{C}}{\partial r} \right|_{r=0} = 0, (8)$$

$$\bar{D}_{эф} \left. \frac{\partial \bar{C}}{\partial r} \right|_{r=r_0} = \beta (C_{вх} - C_{cp}); (9)$$

уравнение для определения средней концентрации сорбируемого вещества в сферической частице:

$$\bar{C}_{cp}(\tau) = \frac{3}{r_0^3} \int_0^{r_0} r^2 \bar{C}(r, \tau) dr, (10)$$

где a_0 – обменная емкость ионита, кг – экв/м³; C и \bar{C} – концентрация целевого компонента в растворе и ионите, кг-экв/м³; D_x – коэффициент продольного перемешивания, м²/с; \bar{D} – коэффициент диффузии целевого компонента в ионите, м²/с; K_c – концентрационная константа равновесия; $h = R_1 - R_2$ – толщина кольцевого слоя ионита, м; H – высота слоя ионита, м; r – радиальная координата внутри зерна ионита, м; r_0 – радиус частицы ионита, м; R_1 и R_2 – радиус наружной и внутренней поверхности слоя ионита, м; v – скорость раствора, м/с; Q – расход раствора, м³/с; x – координата по толщине слоя ионита, м; β – коэффициент массоотдачи в жидкой фазе, м/с; ε – порозность; τ – время, с; индексы: $вх$ – входящий, $гр$ – граничный, p – равновесный, $ср$ – средний, $эф$ – эффективный.

Решение системы уравнений (1) – (10) было выполнено на ЭВМ с применением однородных консервативных разностных схем.

Для расчета коэффициентов массоотдачи в жидкой фазе использовали критериальное соотношение [1]:

$$Nu_{\varepsilon} = 0,395 Re_{\varepsilon}^{0.64} Pr^{1/3}, (13)$$



где $Nu_{\varepsilon} = \frac{2\varepsilon Nu}{3(1-\varepsilon)}$ – эквивалентный критерий Нуссельта, $Nu = \frac{\beta d_3}{D}$ – критерий Нуссельта; $Pr = \frac{\nu}{D}$ – критерий Прандтля; $Re_{\varepsilon} = \frac{2Re}{3(1-\varepsilon)}$ – эквивалентный критерий Рейнольдса; $Re = \frac{v_{cp} d_3 \rho}{\mu}$ – критерий Рейнольдса; $v_{cp} = \frac{v_{вх} - v_{вых}}{2}$ – средняя скорость раствора, м/с; d_3 – диаметр зерна, м; D – коэффициент диффузии в растворе, м²/с; $v_{вх}$, $v_{вых}$ – скорость раствора на входе в кольцевой слой катионита и выходе из него, соответственно, м/с; μ – динамический коэффициент вязкости, Па·с; ν – кинематический коэффициент вязкости, м²/с; ρ – плотность раствора, кг/м³.

Значение коэффициента продольного перемешивания жидкой фазы находили по уравнению [2]:

$$D_x = 0,57 v_{cp}^{1,25} \cdot \text{см}^2/\text{с}. (14)$$

Для проверки адекватности разработанной математической модели реальному процессу была создана лабораторная установка периодического действия, схема которой показана на рис. 2.

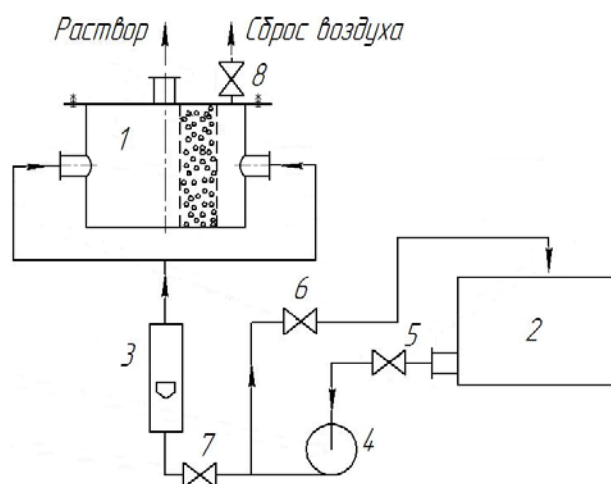


Рис.2. Схема ионообменной установки: 1 – ионообменный аппарат, 2 – емкость исходного раствора, 3 – ротаметр, 4 – насос, 5 – 8 – вентиль.

Ионообменный аппарат имел следующие характеристики: диаметр аппарата $D_{ап}$ – 0,205 м; диаметр наружной решетки $D_{н.р}$ – 0,11 м; диаметр внутренней решетки $D_{в.р}$ – 0,05 м; толщина слоя катионита h – 0,03 м; объем катионита в аппарате \bar{V} – $9,8 \cdot 10^{-4}$ м³, высота слоя катионита в аппарате H – 0,13 м. Во всех опытах производительность аппарата по исходному раствору Q составляла $3,3 \cdot 10^{-5}$ м³/с. Концентрация исходного $C_{вх}$ принималась 0,0167, 0,051 и 0,0956 кг-экв/м³. Исследование процессов ионного обмена в аппарате заключалось в снятии выходных кривых ионообменной сорбции ионов меди из водных растворов сульфата меди. Физико-химические характеристики ионообменных систем, использованные для расчетов, имели следующие значения: диаметр зерна катионита d_3 – $5,8 \cdot 10^{-4}$ м; порозность слоя катионита ε – 0,38, плотность катионита $\bar{\rho}$ – 1280 кг/м³; концентрационная константа равновесия K_c – 1,3 [3]; эффективные коэффициенты диффузии меди в катионите $\bar{D}_{эф}$ – $0,81 \cdot 10^{-11}$, $2,34 \cdot 10^{-11}$, $5,77 \cdot 10^{-11}$ м²/с [4], соответственно принятые в зависимости от исходной концентрации раствора; коэффициент диффузии ионов меди в растворе D – $4,2 \cdot 10^{-10}$ м²/с [5].

На рис. 3 приведены в сравнении расчетные и экспериментальные выходные кривые ионного обмена $\text{Cu}^{2+} - \text{H}^+$ на катионите Lewatit S100 в кольцевом адсорбере.

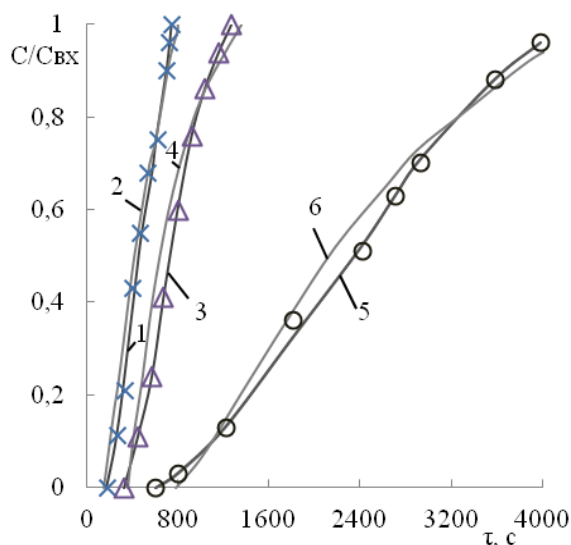


Рис. 3. Сравнение экспериментальных (1, 3, 5) и расчетных (2, 4, 6) выходных кривых ионного обмена $\text{Cu}^{2+} - \text{H}^+$ на катионите Lewatit S100:
 $C_{\text{вх}}$, кг-экв/м³: 1, 2 – 0,0956; 3, 4 – 0,0510; 5, 6 – 0,0167.

Из анализа выходных кривых ионообменной сорбции ионов меди видно, что с увеличением концентрации исходного раствора наблюдается сжатие фронта адсорбции в слое катионита. Следовательно, на динамику ионного обмена оказывают влияние кинетические закономерности процесса. Динамическая объемная емкость катионита в исследуемом интервале концентраций растворов сульфата меди практически не изменяется и составляет в среднем 1,37 кг-экв/м³. В опытах с концентрацией исходного раствора $C_{\text{вх}}$ равной 0,0167 кг-экв/м³ время защитного действия слоя не превышает 600 с, а для $C_{\text{вх}}$ равной 0,0956 кг-экв/м³ – 120 с. Удовлетворительное совпадение результатов расчета и эксперимента позволяет рекомендовать разработанную математическую модель в инженерных расчетах.

Список литературы

1. Романков, П.Г. Массообменные процессы химической технологии (системы с дисперсной твердой фазой) / П.Г. Романков, В.Ф. Фролов. – Л.: Химия, 1990. – 384 с.
2. Ширяев, В.К. Определение коэффициентов продольной диффузии в слое ионита при умеренных скоростях фильтрации / В.К. Ширяев, М.С. Сафонов, В.И. Горшков // Журн. физич. химии. – 1969. – Т. 43, №6 – С. 1603 – 1605.
3. Натареев, С.В. Ионообменная сорбция тяжелых металлов катионитом Lewatit S-100 / С.В. Натареев, Т.Е. Никифорова, В.А. Козлов, А.Е. Кочетков // Изв. ВУЗов “Химия и химическая технология”. – Т. 53, № 8. – 2010. – С. 30-33.
6. Волжинский, А.И. Регенерация ионитов. Теория процесса и расчет аппаратов / А.И. Волжинский, В.А. Константинов. – Л.: Химия. 1990. – 240 с.
5. Новый справочник химика и технолога. Электродные процессы. Химическая кинетики и диффузия. Коллоидная химия / Под общ. ред. С.А. Симановой. – С. –Пб.: Профессионал, 2004. – 838 с.



РОЛЬ АКТИВИРОВАННОЙ ВОДЫ В ЖИЗНЕДЕЯТЕЛЬНОСТИ ЧЕЛОВЕКА

В.А. Жаринова, студент гр. VI-ХТФ-7, VI курс
научный руководитель: Т.В. Янковская, старший преподаватель
Самарский государственный технический университет

Целью данной работы является сравнение влияний различных типов воды на жизнедеятельность человека, получение активированной воды методом электрохимической активации, структурирование методом замораживания и оттаивания, а также изучение физико-химических свойств различных фракций.

Роль воды в нашей жизни действительно трудно переоценить. От качества воды, которую мы употребляем, зависит качество самой жизни. Скорее всего, совсем не многие задумывались о том, что в природе существует около 1330 видов воды, отличающиеся по физическим и (или) химическим свойствам.

В 2003 году химики Р.Мак-Киннон и П.Эгр получили Нобелевскую премию по химии за следующее открытие — через клеточную мембрану внутрь клетки могут проникать только микрокластеры, состоящие не более чем из 6 молекул. Из [1] известно, что в кластере обычной водопроводной воды 13-16 молекул, а в кластере активированной воды, содержится 5-6 молекул. Она обладает высокой текучестью и растворяющей способностью, является самым простым и доступным антиоксидантом [2]. Структурная сетка водородных связей разрыхляется, молекулы обретают дополнительные степени свободы, что облегчает ее усвоение клетками живых организмов и ускоряет удаление биологических шлаков [3]. По сравнению с другими антиоксидантами, активированная вода имеет самый маленький молекулярный вес, что облегчает его способность проходить через плазматические мембраны клеток.

Согласно одной из распространенных концепций, «живая» вода (католит, щелочная вода, биостимулятор) - очень мягкая, бесцветная жидкость со щелочным вкусом, $pH = 8,5-10,5$. После реакции в ней выпадают осадки - все примеси воды, в т.ч. и радионуклиды и вода очищается. Свои свойства сохраняет неделю, при хранении в закрытом сосуде. «Мертвая» вода (анолит, кислотная вода, бактерицид) - бесцветная жидкость с запахом кислоты, кислая, вязущая. Её $pH = 2,5-3,5$. Свои свойства сохраняет 1-2 недели при хранении в закрытых сосудах. По данным медицинских исследований католит стимулирует регенеративную функцию клеток, благоприятно воздействует на метаболические процессы, а анолит - мягко действующий антисептик [4].

Если подсчитать все возможные изотопные разновидности воды, существующие в природе с общей формулой H_2O , то общее количество возможных тяжёлых вод получится 18 (поскольку существует два стабильных изотопа водорода и три — кислорода). Из них 9 нерадиоактивные (стабильные) и 9 радиоактивных вариантов с участием трития.

Химическое строение молекул D_2O аналогично строению молекул H_2O , с очень малым различием в значениях длин ковалентных связей и углов между ними. Разница в молекулярных массах D_2O и H_2O приводит к существенным различиям в физических свойствах тяжёлой воды. Детерий способен замещать протий в химических реакциях, т.к. связь D-O гораздо стабильнее и прочнее. В организм человека на протяжении всей жизни поступает около 80 тонн воды, содержащей в своем составе 10-12 кг дейтерия и значительные количества коррелирующих с ним изотопа кислорода ^{18}O .



Анолит и католит были получены методом электрохимической активации с использованием специального электролизера, катодная и анодная области которого разделены мембраной [5], а дейтериевая и протиевая вода методом замораживания и оттаивания. Экспериментально подтверждено уменьшение поверхностного натяжения активированной воды любым из рассмотренных способов, по сравнению, с обычной водопроводной и дистиллированной воды, методом отрыва кольца. Показана целесообразность активации воды перед употреблением или подачей в систему водоснабжения. С целью установления временной зависимости очагового коэффициента коррозии, гвозди погружались на 92 часа в разные виды воды, а именно: в водопроводную, дистиллированную, «живую», «мертвую», дейтериевую и протиевую. Максимальная коррозионная активность наблюдается в водопроводной и дейтериевой воде, а минимальная в анолите. Исследованное процентное содержание дейтерия и коррелирующего с ним изотопа кислорода ^{18}O в «живой», «мертвой», водопроводной и дистиллированной воде, показало, что католит содержит их в очень незначительных количествах, по сравнению с другими образцами. Также экспериментально доказано влияние различных видов воды на скорость роста и сроки созревания сельскохозяйственных культур, на примере семян подсолнечника.

Различные зарубежные и отечественные компании предоставляют нам свою продукцию по улучшению водопроводной воды, а иногда даже, за дополнительную стоимость, внушают нам, что сделают ее целебной. Однако, стоит задуматься, за что мы платим деньги. Подсчитано, что стоимость 1 литра воды, активированной электролизом, составляет 85 копеек, а также рассчитана ее экономическая себестоимость. Активация методом замораживания и оттаивания, позволяет получить протиевую воду, очищенную от примесей и тяжелой воды на 80%. Аналог можно приобрести в магазине приблизительно 250-300 рублей за литр. Позволить себе такую «роскошь» может далеко не каждый. Поэтому, разработка универсального метода, удовлетворяющего всем требованиям современного человека (а именно: быстрота, качество, низкая себестоимость и доступность) является актуальной в настоящее время.

Актуальность данной работы подтверждают данные Роспотребнадзора Самарской области согласно которым, в Самаре в 2014 году 23% проб воды по санитарно-химическим показателям не соответствовали санитарным требованиям, в 2013 году нормам не соответствовало 30% проб.

Список литературы

1. Зенин, С.В. Структурированное состояние воды как основа управления поведением и безопасностью живых систем. [Текст]/ С.В. Зенин// Институт медико-биологических проблем. - 1999. - 207 с.
2. Зенин, С.В. Исследование структуры воды методом протонного магнитного резонанса [Текст]/ С.В. Зенин//Акад. Наук. - 1993. - С. 328 - 329
3. Живая вода, Сост. Л. З. Гроссман, Парадокс, Минск(1998).
4. Классен, В.И. Омагничивание водных систем [Текст]/ В.И. Классен // Химия, Москва. -1982. – 56 с.
5. Пятое состояние — Здравствуй, искусственный разум, Огонек, № 45, 62 - 63 (1995)



СОРБЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ ОПАСНЫХ НЕФТЯНЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ

Виговская А. В.,

научный руководитель канд. техн. наук Прокопьев А. П.

Сибирский федеральный университет

Одним из загрязнителей окружающей среды являются нефте- и маслосодержащие сточные воды. Они образуются во многих технологических процессах в различных отраслях промышленности и сельского хозяйства (нефтедобыча и нефтепереработка, транспорт, металлургия и горное дело, мойка всех видов транспорта и т.д.). Количество нефтесодержащих сточных вод и их состав весьма различен [1].

Особое внимание и актуальность проблемы очистки сточных вод, из-за повышенного уровня опасности, масштабности и значительной стоимости, приобретает на промышленных и энергетических объектах находящихся вблизи больших водоемов и рек. Примером могут служить ГЭС.

Так, 17 августа 2009 года, в связи с аварией на Саяно-Шушенской ГЭС, произошла утечка машинного масла, которое пошло вниз по течению р. Енисей. Меры по ликвидации масляного пятна длиной пять километров, образовавшегося в результате аварии, начали осуществляться силами ЗАО «Зеленый город» с применением сорбентов в районе Майнского водохранилища. В аварийно-восстановительных и спасательных работах на Саяно-Шушенской ГЭС в Хакасии задействовано 1.991 человека, 131 единицы техники. Из них от МЧС - 1.348 человек и 57 единиц техники (ИА REGNUM).

Работниками ФГУ «Управление эксплуатации Саянских водохранилищ» Федерального агентства водных ресурсов проводились следующие работы:

1. от лесоудерживающей запани моторными лодками с закрепленными заградительными боными производился сбор нефтепродуктов с поверхности водохранилища;
2. собранные с поверхности водохранилища нефтепродукты засыпались сорбентом «Унисорб»;
3. собранные с помощью сорбента нефтепродукты транспортировались для дальнейшей утилизации на полигон г.Красноярска. и в маслоборники Саяно-Шушенской ГЭС;
4. береговая полоса промывалась водой и из заградительных бонов убиралась в емкости с последующей утилизацией.

За весь период работы по ликвидации загрязнения нефтепродуктами с 18 по 24 августа 2009 года силами ФГУ «Управление эксплуатации Саянских водохранилищ» Федерального агентства водных ресурсов было собрано и утилизировано 75 тонн нефтепродуктов и нефтесодержащего мусора (источник: www.priroda.ru).

Опубликованный материальный ущерб от аварии на СШГЭС оценивается величиной 1100 млн долл (<http://rbcdaily.ru/magazine/business/562949988485197>).

В мире производится или используется для ликвидации разливов нефти около двухсот различных сорбентов, которые подразделяют на неорганические, природные органические и органоминеральные, а также синтетические. Качество сорбентов определяется, главным образом, их емкостью по отношению к нефти, степенью гидрофобности, плавучестью после сорбции нефти, возможностью десорбции нефти, регенерации или утилизации сорбента. Применение сорбентов может сочетаться с



механическими методами сбора нефти. При этом механические методы могут применяться как до, так и после применения сорбентов, фиксирующих нефть и предотвращающих образование эмульсий [2].

При очистке воды от масляных загрязнений после аварии на СШГЭС использован сорбент «Унисорб» (Красноярск).

Сорбент «Унисорб» – композиционный материал на основе активных тонкодисперсных резиновых порошков с высокоразвитой поверхностью (удельная геометрическая поверхность от 2500 до 6000 см²/г). «УНИСОРБ» – эффективный сорбент сырой нефти и жидких нефтепродуктов с поверхности воды и почвы. Отличительными особенностями сорбента «УНИСОРБ» являются не только адсорбция нефти и нефтепродуктов, но и набухание в них. Процент набухания зависит от фракции нефти и может достичь 120–150 %, поэтому с увеличением молекулярной массы углеводородов степень их извлечения увеличивается. Важными особенностями сорбента «УНИСОРБ» являются низкая плотность и высокая водостойкость [3].

Действие сорбента проявляется уже в течение первых минут после его применения. Развитая пористая поверхность сорбента позволяет ему моментально поглощать разлитые нефтепродукты, тем самым происходит устранение расширения масштабов загрязнения. Локализация нефтяного разлива на одном месте имеет большое значение – появляется время для подхода техники, необходимой для очистных мероприятий. В качестве основы сорбента «Унисорб» используется материал карбамид – химическое соединение, диамид угольной кислоты, растворимые в полярных растворителях (воде, этаноле, жидком аммиаке). Результаты применения «Унисорб» показали высокую эффективность при ликвидации последствий аварии СШГЭС.

Одним из современных направлений в сорбционных технологиях является разработка сорбентов на основе глубокой переработки отходов сельскохозяйственных культур. Проведенный в работе [2] анализ методов сорбционной очистки воды от нефтяных загрязнений указывает на перспективу использования в этом процессе углеродсодержащих сорбентов, полученных из природного целлюлозосодержащего сырья: древесных опилок, отходов переработки риса, хлопка, льна, подсолнечника и других сельскохозяйственных культур. Перспективными нефтяными сорбентами являются также продукты переработки сапропеля.

Сравнивая основные потребительские свойства насыпных сорбентов (сорбирующая способность; плавучесть на воде в течение суток; способность к биоразложению; количество сорбента для поглощения 1 т нефти; стоимость уборки 1 т нефти) по данным источника [4] сорбент «Унисорб» имеет лучшие показатели среди 12 сорбентов российского производства.

Список литературы

1. Долина, Л.Ф. Современная технология и сооружения для очистки нефтесодержащих сточных вод: Монография. – Днепропетровск: Континент, 2005. – 296 с. ISBN 966-7873-75-7.
2. Артемов, А.В. Сорбционные технологии очистки воды от нефтяных загрязнений [Электронный ресурс] / А.В. Артемов, А.В. Пинкин // ВОДА: ХИМИЯ И ЭКОЛОГИЯ. – №1. – 2008. – С. 18-24. – Режим доступа: http://cdn.sciepeople.com/materials/3920/Water_Chem&Ec_01%2708_pp_19-25.pdf
3. Сироткина, Е.Е. Материалы для очистки воды от нефтепродуктов / Е.Е. Сироткина, Г.И. Волкова // Экология и промышленность России. – 2007. – №9. – С. 26-27.
4. ООО «Научно-производственная фирма «Экосорб» [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.ecosorb.su>.



К ВОПРОСУ РЕАГЕНТНОГО ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ СТОЧНЫХ ВОД

Волков Д. И.

научный руководитель канд. хим. наук, профессор Халтурина Т.И.
ФГАОУ ВПО СФУ ИСИ

Как показывает анализ литературных источников и патентной документации, вопросам очистки медьсодержащих сточных вод посвящены многочисленные работы, однако в недостаточной мере освещены методы реагентной обработки сточных вод, при использовании природных сорбентов. Все это обуславливает необходимость разработки и реализации эффективной технологии очистки сточных вод от ионов меди, позволяющей обеспечить высокую эффективность процесса очистки. Этим и определяется актуальность данной работы. Целью работы являлось изучение процесса химической очистки медьсодержащих сточных вод для условий сибери и крайнего севера. Из литературных источников [1,3] известно использование клиноптилолита для извлечения ионов тяжелых металлов. Учитывая региональные условия и наличие природных материалов, нами были изучены структура и состав цеолита и доломита месторождений Красноярского края для использования в процессах очистки медьсодержащих сточных вод. Был определен состав клиноптилолита: SiO_2 – 61,4%; FeO – 0,36%; TiO_2 – 0,37%; MnO – 0,681%; Al_2O_3 – 12,9%; CaO – 4,76%; Fe_2O_3 – 2,35%; MgO – 1,8%; Na_2O – 0,31%; K_2O – 3,16%; P_2O_5 – 1,0%; S – 0,007%; П.П.П. (потери при прокаливании) – 10,9%. В лаборатории физико-химических методов анализа ИСИ СФУ был также сделан его термогравиметрический анализ на приборе NETZSCH STA 449F1, в диапазоне 30/100 (К/мин)/1000, в режиме: ДСК-ТГ, где ТГ – кривая изменения массы, %; ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия, мкВ/мг; ДТГ – дифференциальная термогравиметрическая кривая, % /мин. Термограмма клиноптилолита представлена на рис. 1

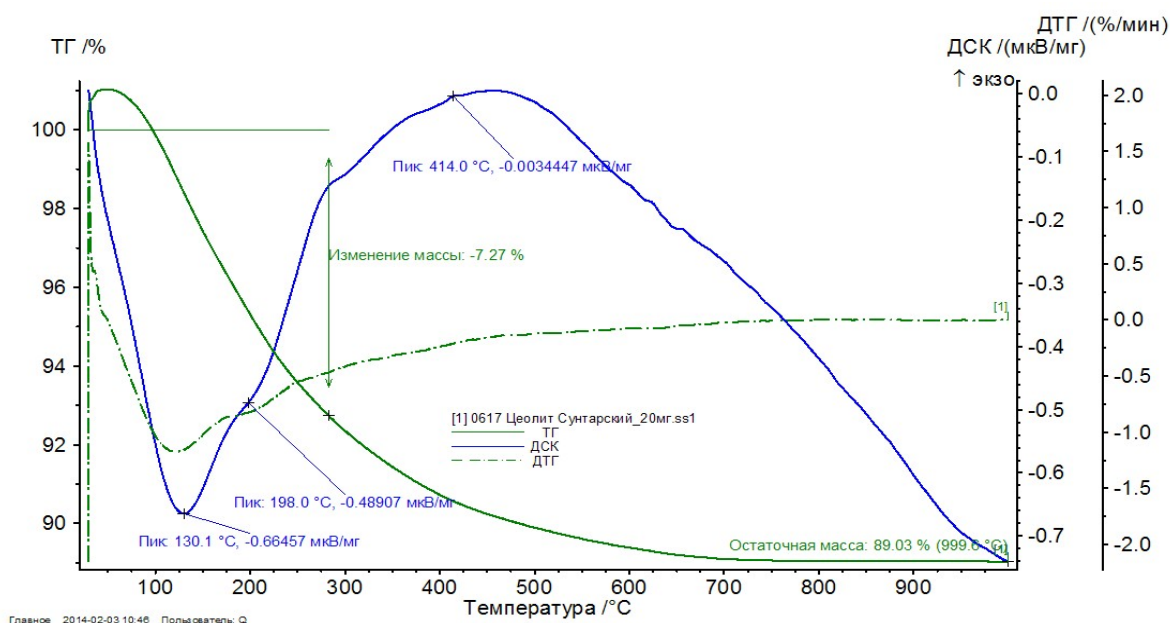


Рис. 1. Термограмма клиноптилолита



Как видно из рис.1 на кривой ДСК эндозффект при $t=130,1^{\circ}\text{C}$ характерен для ломонтита; при $t=198,0^{\circ}\text{C}$ термоэффект объясняется наличием морденита, пик при $t=414,0^{\circ}\text{C}$ указывает на гейландит.

Нами были проведены исследования по изучению процесса сорбции ионов меди, содержащихся в сточной воде на клиноптилолите. Концентрации $C_{\text{Cu}^{2+}}$, мг/дм³ и $C_{\text{SO}_4^{4-}}$ мг/дм³ в растворе определяли методом атомно-абсорбционной спектрометрии. По результатам исследований построены графические зависимости остаточной концентрации $C_{\text{Cu}^{2+}}$ и $C_{\text{SO}_4^{2-}}$, мг/дм³ от дозы клиноптилолита (рис.2).

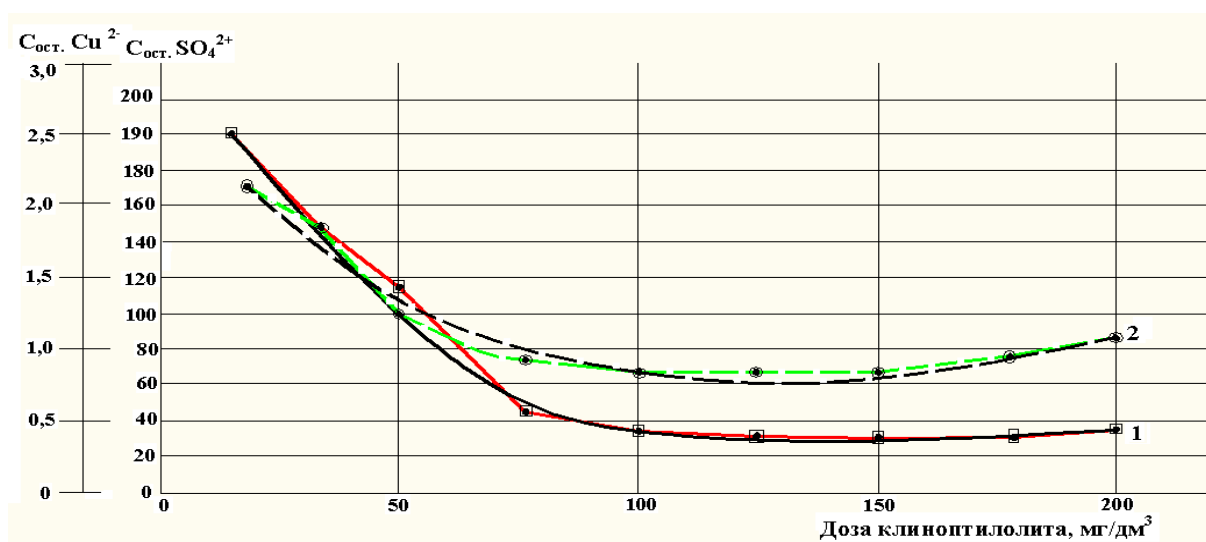


Рис. 2. Зависимости остаточных концентраций ионов меди от дозы. 1 – остаточная концентрация ионов Cu^{2+} , $y_1=0,0008x^2+0,3616x^2-55,998x+3098,5$; 2 – остаточная концентрация SO_4^{2-} , $y_2=0,0072x^2-1,9282x+189,77$

Нелинейный характер зависимостей позволяет найти оптимальное значение дозы клиноптилолита, которая составляет 0,73г. на 1г. ионов меди.

Был изучен также состав доломита: SiO_2 – 7,8 %; Al_2O_3 – 1,8%; Fe_2O_3 – 1,6 %; CaO – 31,4%; MgO – 17,5 %; П.П.П. (потери при прокаливании) – 39,9 %. и проведен термический анализ его на приборе NETZSCH STA 449F1, в диапазоне 30/100 (К/мин)/1000, в режиме: ДСК-ТГ. Термограмма показана на рис.3

Как видно из рис.3 на кривой ДСК эндозффекты при $t=786,6^{\circ}\text{C}$ и $t=800^{\circ}\text{C}$ характерны для $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$; при $t=820,0^{\circ}\text{C}$ термоэффект объясняется наличием магнезита.

Рентгенофазовый анализ доломита был проведен на аппарате «Дрон 3». Условия снятия дифрактограммы: $I=20\text{mA}$; $U=23\text{кВ}$, скорость вращения ленты $v=720\text{мм/с}$. Дифрактограмма доломита приведена на рис.4.

Определение сорбционной характеристики доломита по удалению ионов Cu^{2+} из сточных вод проводили на модели сточной жидкости с $C_{\text{исх}}^{\text{Cu}^{2+}} = 160\text{ мг/дм}^3$ в статических условиях с использованием порошкообразного природного материала.(рис.5)

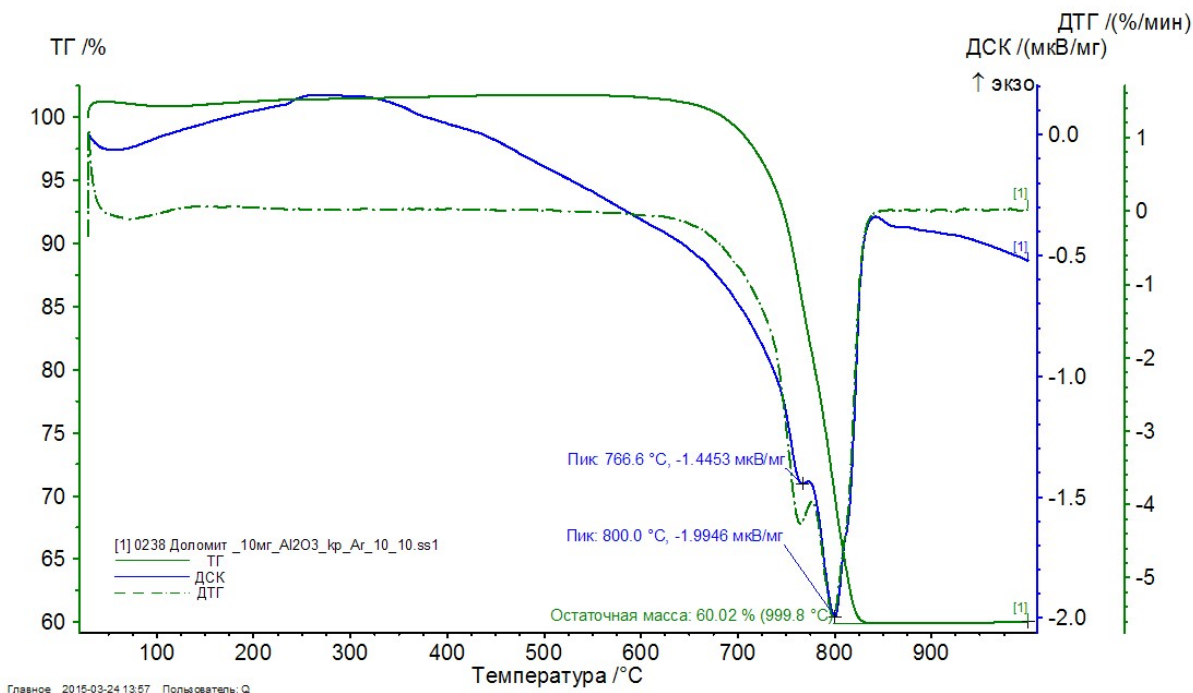


Рис.3. Термограмма доломита

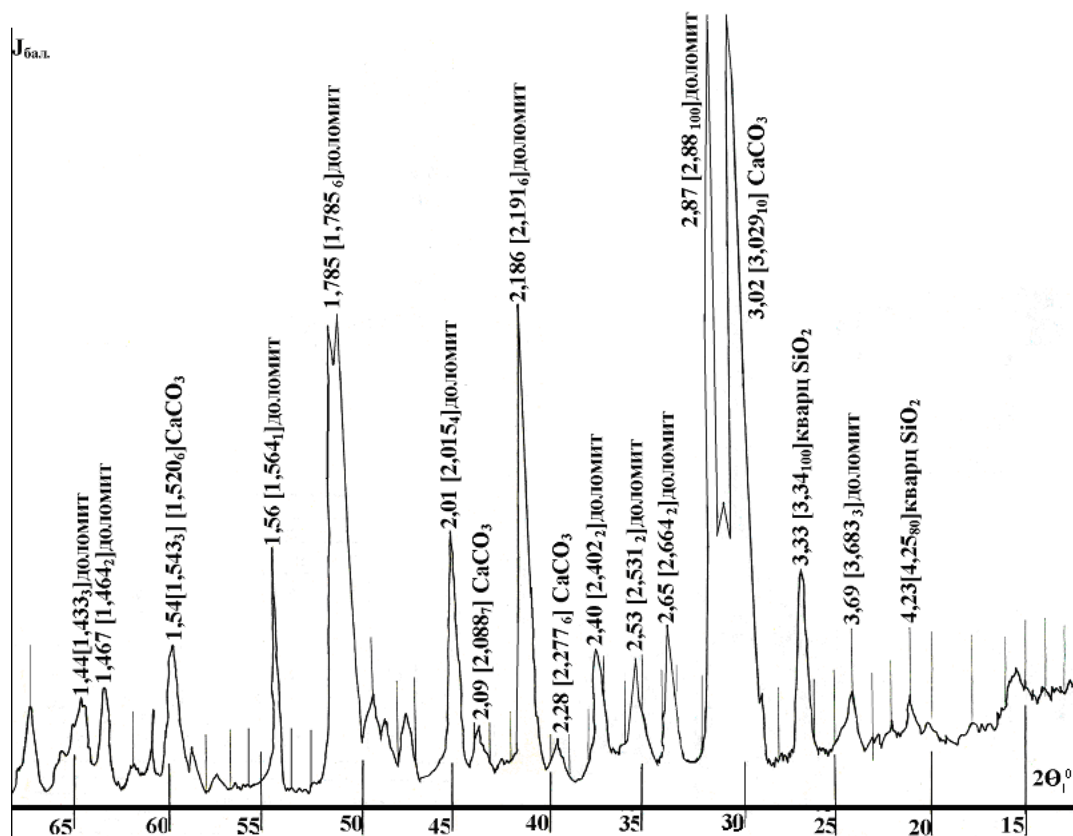


Рис.4. Диффрактограмма доломита



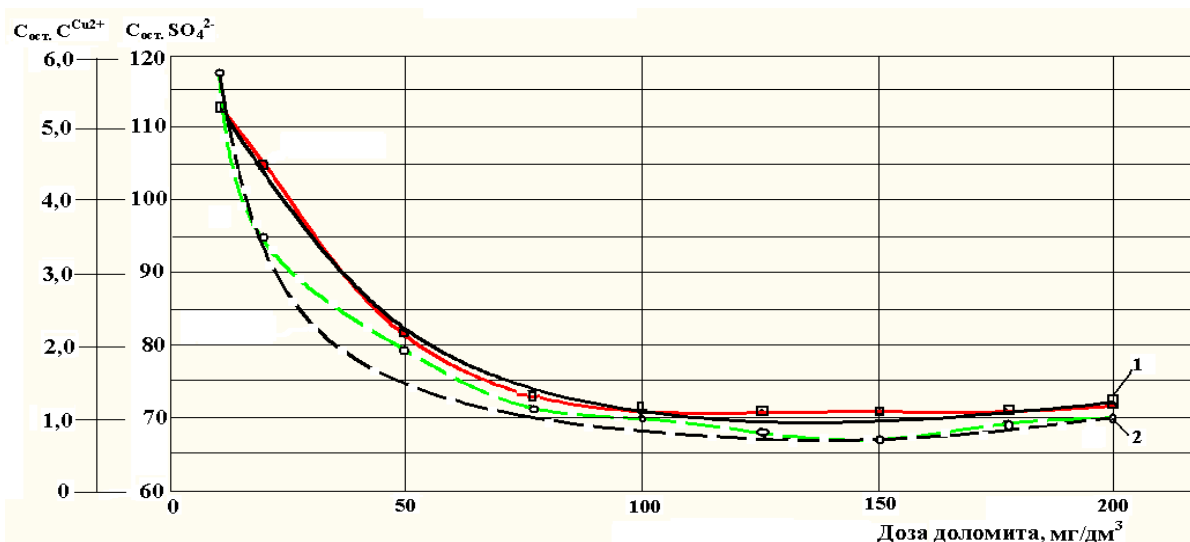


Рис. 5. Зависимость остаточных концентраций ионов Cu^{2+} и ионов SO_4^{2-} от дозы доломита. 1 – остаточная концентрация ионов Cu^{2+} , $y_1 = 1E-0,5 x^4 - 0,007 x^3 + 1,6533 x^2 - 170,39 x + 7513$; 2 – остаточная концентрация ионов SO_4^{2-} , $y_2 = 3E-0,7 x^4 - 0,0002 x^3 + 0,0301 x^2 - 2,4226 x + 142,91$

По полученным экспериментальным данным построены графические зависимости (рис.4), для определения оптимальных значений дозы доломита для очистки медьсодержащих сточных вод, которая составляет 1,1г. доломита на 1г. ионов меди.

Проведенные исследования показали, что природные материалы: цеолит и доломит месторождений Красноярского края, обладают значительной сорбционной емкостью по отношению к ионам меди, что позволяет их использовать для химической очистки сточных вод гальванического производства.

Список литературы

1. Кроик А.А., Шрамко, Н.Е., Белоус Н.В. Очистка сточных вод с применением природных сорбентов // Химия и технология воды. том 21, №3, 1999г., 310–314с.
2. Годымчук А.Ю Решетова А.А. Исследование процессов извлечения тяжелых металлов на природных минералах // Электронный научно – информационный журнал «Вестник Отделения наук о Земле РАН», №1 (21) 2003г. – Режим доступа: <http://www.scgis.ru/russian-hydroterm>.
3. Халтурина Т.И., Курилина Т.А., Чурбакова О.В. Использование природных материалов Красноярского края для очистки сточных вод и обработки осадка // Вестник МАНЭБ.-2009, том14, №6, с.169-174.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА ХРОМСОДЕРЖАЩИХ СТОЧНЫХ ВОД ПРЕДПРИЯТИЙ ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Ефремчев А.К.

научный руководитель канд. хим. наук, профессор Т.И. Халтурина, ассистент А. Г. Бобрик

Сибирский федеральный университет

Очистка производственных сточных вод от ионов хрома (VI) имеет очень важное значение. Попадая вместе со сточными водами в водоем, они губительно действуют на флору и фауну, ухудшая органолептические свойства воды, тормозя процессы самоочищения. К настоящему времени разработаны и внедрены в практику различные способы очистки воды от ионов хрома: химические (реагентные), биологические, электрохимические, мембранные, сорбционные и флотационные. [1]

Одним из перспективных методов для очистки сточных вод от ионов шестивалентного хрома является электрокоагуляция, которая позволяет корректировать физико-химические свойства обрабатываемой воды. При электрокоагуляции происходит восстановление бихромат- и хромат-ионов ионами Fe^{2+} , образующимися при электролитическом растворении стальных анодов, а также гидроксидом $Fe(OH)_2$. Электрохимическая обработка сточных вод гальванических производств с восстановлением Cr^{6+} до Cr^{3+} происходит одновременно с осаждением в виде гидроксида $Cr(OH)_3$ [2]. Главными достоинствами этого метода являются: возможность компоновки необходимого оборудования с другой очистной аппаратурой, малые занимаемые площади, получение шлама с хорошими структурно-механическими свойствами. Основной недостаток – использование листовой стали и расход электроэнергии.

Целью исследования являлось изучение влияния физико-химических и электрических факторов на процесс очистки стоков от ионов хрома, выявление условий проведения его с минимальными затратами электроэнергии и металла. Лабораторные исследования проводились на моделях стоков. Эксперимент осуществляли следующим образом: сточная жидкость обрабатывалась в проточном электролизере с пластинчатыми электродами. Расстояние между пластинами 8 мм, площадь поверхности электродов составляла 184 мм^2 . Было установлено, что основными факторами, влияющими на степень и энергоемкость электрокоагуляционной очистки являются: концентрация Cr^{6+} , pH, электропроводность сточной жидкости, плотность тока и время контакта. Для изучения взаимосвязи основных параметров был проведен пятифакторный эксперимент по рототабельному плану Бокса-Хантера.

После обработки экспериментальных данных были получены уравнения регрессии в безразмерном масштабе:

- относительно остаточной концентрации хрома (VI):

$$Y_1 = 1,214 + 4,040X_1 - 2,798X_2 - 6,263X_3 + 1,152X_4 - 1,736X_5 - 4,47X_1X_3 - 2,343X_2X_3 + 2,15X_3X_5 + 1,424X_2^2 + 3,026X_3^2$$

- относительно удельного расхода металла:

$$Y_2 = 176,488 - 35,337X_1 + 39,890X_3 - 22,409X_4 - 32,262X_1X_3 + 91,681X_1X_4 - 39,636X_3^2 - 22,426X_4^2$$

В число оценочных критериев были включены: Y_1 – остаточное содержание Cr^{6+} в стоке мг/дм^3 ; Y_2 – удельный расход металла, мг/дм^3

Анализ уравнений регрессии показал, что эффективность очистки, так же как и расход металла, в большей степени зависят от времени контакта и исходной концентрации ионов хрома в воде, в меньшей – от величины pH.



Уравнения регрессии были переведены в натуральный масштаб:

- относительно остаточной концентрации хрома (VI):

$$Y_1 = 42,72 \cdot Z_2^2 + 12,104 \cdot Z_3^2 + 0,88 \cdot Z_1 + 43,445 \cdot Z_2 - 54,668 \cdot Z_3 + 2,304 \cdot Z_4 - 0,624 \cdot Z_5 - 0,298 \cdot Z_1 \cdot Z_3 - 23,43 \cdot Z_2 \cdot Z_3 + 0,215 \cdot Z_3 \cdot Z_5 + 76,16;$$

- относительно удельного расхода металла:

$$Y_2 = -88,984 \cdot Z_4^2 - 158,544 \cdot Z_5^2 - 8,025 \cdot Z_1 + 1012,302 \cdot Z_3 - 86,166 \cdot Z_4 - 2,150 \cdot Z_1 \cdot Z_3 + 6,112 \cdot Z_1 \cdot Z_4 - 758,536;$$

Результаты экспериментальных исследований были использованы для разработки технологической схемы очистных сооружений, представленной на рисунке 1. Принцип работы сооружений следующий: из резервуара-усреднителя насосом стоки подаются на фильтр-грязевик, где происходит удаление взвешенных веществ до 20 %, далее вода поступает на электрокоагуляторы с растворимыми железными анодами, после этого в камеру реакции, где происходит окислительно-восстановительный процесс. После камеры реакции вода подается в отстойник со встроенной камерой хлопьеобразования, затем направляется на доочистку на фильтрах с плавающей, пенополистирольной загрузкой. Очищенная жидкость отводится в резервуар чистой воды. Сточные воды перед поступлением в электрокоагуляторы подкисляются раствором H_2SO_4 до $pH=2-2,3$, перед камерой хлопьеобразования проводится подщелачивание до $pH=7,8$. Осадок из отстойника перекачивается в шламоуплотнитель, откуда поступает на обезвоживание на фильтр-пресс.

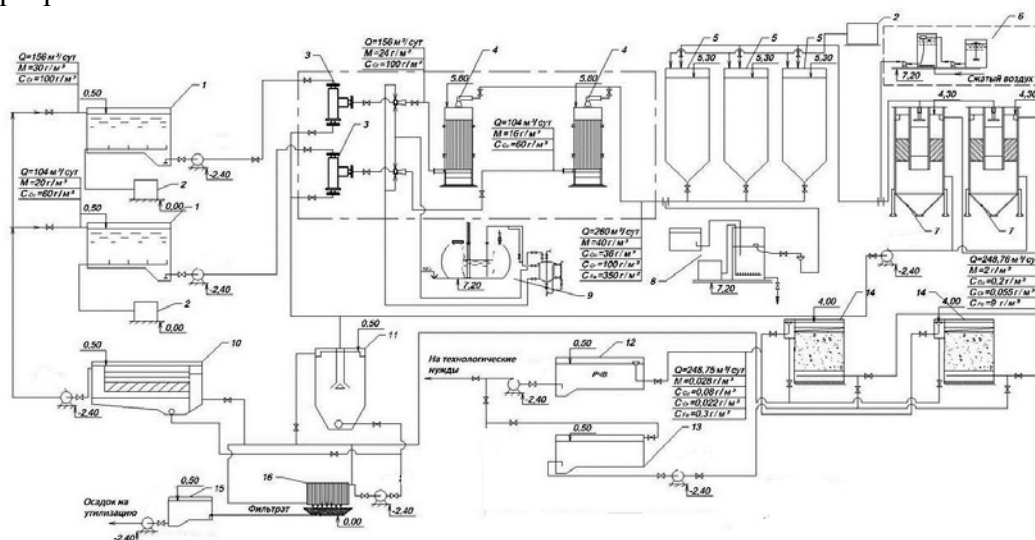


Рисунок 1. Технологическая схема обезвреживания хромосодержащих сточных вод методом электрохимической обработки: 1 – резервуары-усреднители, 2 – воздуходувки, 3 – фильтры-грязевики, 4 – электрокоагуляторы, 5 – камеры реакции, 6 – баки для приготовления раствора флокулянта, 7 – отстойники с тонкослойными модулями, 8 – баки для приготовления щелочного раствора, 9 – бак дозирования кислоты, 10 – резервуар промывной воды, 11 – шламоуплотнитель, 12 – резервуар чистой воды, 13 – резервуар воды для промывки фильтров, 14 – фильтры с плавающей загрузкой, 15 – резервуар для обезвоженного осадка, 16 – фильтр-пресс

Список литературы

1. Зубарева, М.Н. Филиппева, М.И. Дегтев Г.И. Способы очистки сточных вод от соединений хрома (VI) // Экология и промышленность России. -2005.№2, с 30-33.
2. Урецкий Е.А. Ресурсосберегающие технологии в водном хозяйстве промышленных предприятий. Монография, Брест. из-во, -2007, с 396.



ТЕХНОЛОГИЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ПРЕДПРИЯТИЙ ПИЩЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Лисицына А.А.

научный руководитель канд. техн. наук Пазенко Т.Я.,

Инженерно-строительный институт

Сточные воды, образующиеся на предприятиях пищевой промышленности содержат различные органические вещества (ХПК и БПК), жиры, механические примеси, белки, остатки продуктов и др.

На многих предприятиях пищевой промышленности образуются концентрированные по органическим загрязнениям сточные воды, характеризующиеся загрязненностью по ХПК до 3000 мгО₂/л.

В таблице 1 приведена степень загрязненности сточных вод некоторых предприятий пищевой промышленности.

Таблица 1

Показатель	Степень загрязнения сточных вод на некоторых пищевых предприятиях						
	Крахмало-паточное производство	Производство кормовых дрожжей	Мясокомбинаты	Пивоваренное производство	Молокозаводы		
					Гор-мол-завод	Завод сгущенного молока	Сыродельное предприятие
Взвешенные вещества, мг/дм ³	800	20	2000	2650	300	300	400
рН	5,5-6	10	6,5-8,5	4,0-7,2	6-8	6-8	6-8
Сухой остаток, мг/дм ³	-	1000	1500	-	-	-	-
ХПК, мгО ₂ /дм ³	-	20	2000	2800	1400	1200	1500
БПК, мгО ₂ /дм ³	2500	-	1200	2200	1100	1000	1200
Содержание жира, мг/дм ³	-	-	1000	-	100	100	100
Азот общий, мг/л	70	20	150	30	60	50	60
Фосфор (в пересчете на Р ₂ О ₅), мг/дм ³	8,0		60	20	8	7	8



Как видно из приведенных данных, для сточных вод большинства предприятий характерна высокая загрязненность органическими веществами, жирами, взвесями, соединениями азота и фосфора. Однако, сточные воды выше перечисленных предприятий имеют существенные различия в химическом составе органических загрязнений. Так, сточные воды крахмало-паточного производства содержат в основном легкоокисляемые углеводы, сточные воды предприятий мясной промышленности содержат трудно разлагаемые животные белки и жиры и имеют высокую степень бактериальной обсемененности. Сточные воды молокоперерабатывающих предприятий содержат белки, углеводы и жиры, подвергаются гниванию и закисанию. Образующийся при этом процесс брожения молочного сахара в молочную кислоту приводит к осаждению казеина и других протеиновых веществ, которые сопровождается выделением очень неприятного запаха, рН сточных вод при этом снижается до 4,5.

Наиболее экономически эффективным и экологически приемлемым для очистки сточных вод от органических загрязнений природного происхождения общепризнанным считается биологический метод. В настоящее время наиболее распространенной является аэробная биологическая очистка в системе аэротенк – отстойник. Однако, аэробная очистка в аэротенках применительно к данным сточным водам обладает следующими недостатками: высоким расходом электроэнергии на подачу воздуха в аэротенк; высоким приростом избыточного активного ила.

Принципиально иными возможностями обладает процесс метанового сбраживания осуществляемый в бескислородных (анаэробных) условиях. К основным достоинствам анаэробной очистки можно отнести: анаэробное разложение органики на требует затрат электроэнергии и позволяет получать ценный энергетический продукт биогаз; прирост избыточной биомассы по сухому веществу в 5-10 раз меньше чем в аэробном процессе; отсутствует необходимость в сложном оборудовании для подачи и диспергирования воздуха; устойчивость к длительным перерывам к подаче сточной воды и к залповым сбросам органических загрязнений. Однако, после анаэробной очистки сточных вод необходимо предусматривать аэробную обработку, т.е. анаэробная очистка может рассматриваться как предварительная стадия. Таким образом, для очистки сточных вод, концентрированных по органическим загрязнениям, наиболее приемлемым является биологический метод очистки по двухстадийной анаэробно-аэробной технологии.

В лаборатории кафедры ИСЗиС проводятся экспериментальные исследования по изучению кинетики анаэробного сбраживания сточных вод предприятий молочной промышленности.

Исследования проводились на модельных стоках, приготовленных на молоке Красноярского молочного завода. В качестве анаэробных биореакторов использовались полиэтиленовые герметично закрытые бутылки с отводом газа через гидрозатвор. Сточная вода подавалась в нижнюю часть биореактора под распределительную решетку. Очищенная вода отводилась из верхней части реактора.

Сравнивали работу двух различных модификаций реакторов: первый тип (I) – биореактор с объемной загрузкой для иммобилизации микроорганизмов. В качестве загрузки использовали нарезанную полиэтиленовую стружку. Диаметр биореактора 10 см, высота цилиндрической части 15,5 см, конической части 9 см. Объем загрузки 100мл. Общий объем биореактора 1,5 л. Второй тип (II) – комбинированный (так называемый, гибридный) биореактор. Диаметр биореактора 10см, высота конической части 9 см, высота цилиндрической части 47 см. В нижней части биореактора находился взвешенный слой ила, в верхней части биореактора на поддерживающей решетке была размещена загрузка из полиэтиленовых колец диаметром 2 см, высотой 2 см и толщиной



стенки 0,3 см. Общая высота загрузки составляла 13,7 см. Общий объем биореактора 3,9 л. Схемы биореакторов приведены на рисунке 1.

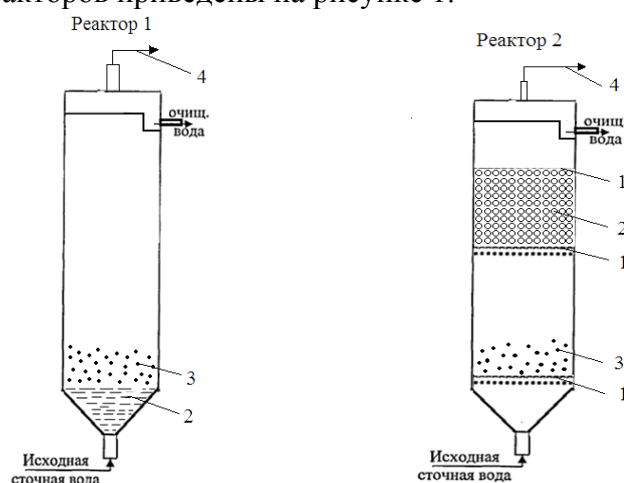


Рисунок 1. 1 - распределительная решетка; 2 - слой загрузочного материала; 3 - активный ил; 4 - отвод биогаза

Для пуска установок в работу использовали сброженный осадок первичных отстойников правобережных очистных сооружений г. Красноярск. При пуске биореакторов учитывали необходимость адаптации внесенной биомассы к новому составу стока. Процесс первичного запуска осуществлялся до полного формирования устойчивой структуры биомассы (флокул или биопленки). При обработке экспериментальных данных использовали только результаты, полученные после адаптации биомассы. Продолжительность вывода установок на стабильный режим работы составил 1 месяц. Ежедневно в биореактор 1 добавляли 150 мл сточной воды, в биореактор 2 – 250 мл. Сточную воду получали путем растворения цельного молока (производства Красноярского молочного завода) в водопроводной воде. Время анаэробной обработки в биореакторе I составило 5 суток, в биореакторе II – 6,5 суток.

В обработанной воде от каждого биореактора определяли рН, летучие жирные кислоты (ЛЖК), перманганатную окисляемость (ПО), азот аммонийных солей, фосфор фосфатов. Все анализы проводили по стандартным методикам.

Результаты эксперимента представлены в таблице 2.

Таблица 2

Показатели качества сточной воды	Исходная сточная вода	Сточная вода после анаэробной обработки	
		Биореактор I	Биореактор II
Реакция среды рН, ед.	7,5	5,59	7,1
Окислительно-восстановительный потенциал (ОВП), мВ		-52,1	-136,5
Содержание летучих жирных кислот (ЛЖК), мг-экв/л	5,0	12,2	18,3
Содержание азота аммонийных солей, мг/л	30,0	52,1	98,8
Содержание фосфатов (по PO_4^{-3}), мг/л	8,0	106,74	103,1
Перманганатная окисляемость (ПО), мг O_2 /л	615,4	73,2	88,1
Эффективность очистки (по ПО), %		88,1	85,7

Таким образом, из приведенных экспериментальных данных можно сделать следующие выводы:

- в биореакторе первого типа процесс обработки воды происходит в кислотогенной фазе (рН обработанной воды составляет 5,6 ед.) в то время как, в биореакторе второго типа процесс заканчивается щелочной фазой;

- ОВП для обоих биореакторов имеет отрицательное значение, что говорит о преобладании восстановленных форм загрязняющих веществ;

- эффективность очистки от органических загрязнений (определяемых анализом перманганатной окисляемости) составляет 86-88 %. Причем, эффективность работы биореактора первого типа несколько выше. Это можно объяснить тем, что кислая среда биореактора способствует коагулированию белков поступающего стока с последующим удерживанием их слоем ила.

- для биореакторов обоих типов характерно увеличение содержания в обработанной воде азота аммонийных солей и фосфатов. Причем в биореакторе 2 концентрация азота аммонийных солей возрастает на значительно большую величину. Это согласуется с отличиями по значениям рН, т.к. высвобождающейся на стадии ацидогенеза аммонийный азот обеспечивает высокую буферность очищенной сточной воды и надежно предохраняет от снижения рН в реакторе.

- из двух исследованных типов биореакторов предпочтителен реактор второго типа, т.к. рН обработанной воды соответствует требованиям к подаче воды на аэробную стадию, в то время как воду после реактора первого типа необходимо подщелачивать.

- по данным эксперимента определена окислительная мощность второго реактора $80 \text{ г/м}^3 \text{сут.}$

Список литературы

1. Данилович Д.А., Склад В.И. Высокоэффективная анаэробно-аэробная очистка концентрированных сточных вод// Экология производства. 2004. №4

2. Данилович Д.А. Интенсификация очистки сточных вод предприятий молочной промышленности в анаэробных условиях. - Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук, г. Москва, 2005.

3. Данилович Д.А., Максимова А.А. Современные решения по очистке сточки вод//Молочная промышленность. 2011. №5



К ВОПРОСУ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ ХРОМСОДЕРЖАЩИХ СТОЧНЫХ ВОД

Маркин Н.И.

научный руководитель канд. хим. наук, профессор Халтурина Т.И.

Сибирский федеральный университет

Соединения шестивалентного хрома, содержащиеся в сточных водах гальванических производств, обладают высокой токсичностью. Учитывая региональные условия Сибири, наибольшее внимание заслуживает метод обезвреживания - гальванокоагуляция.

Гальванокоагуляционный метод очистки для сточных вод гальванического производства известен [1,2] Однако, в связи с недостаточной освещенностью вопросов выбора оптимальных режимов процесса для его автоматизации, широкое применение гальванокоагуляции затруднено.

В работе был изучен процесс гальванокоагуляции, где в качестве активной загрузки была использована смесь активированного угля (АУ) и железной стружки в соотношении 1:4. Активированный уголь, полученный из бурого угля Березовского разреза КАТЭКа, был взят фракционного состава 2,8-5мм.

При гальванокоагуляционной обработке хромсодержащих стоков на гальванопаре Fe-АУ также происходит уменьшение концентрации сульфатов. Это объясняется тем, что активный уголь может являться основным адсорбером, способным обменивать свои гидроксильные группы на анионы SO_4^{2-} .

Был проведен плановый эксперимент по методу Бокса-Хантера. В качестве факторов, от которых зависит процесс очистки от ионов Cr^{6+} , были приняты следующие:

x_1 – исходная концентрация ионов Cr^{6+} в стоках; мг/дм³

x_2 – рН

x_3 – время обработки, мин.

Выходными параметрами являлись:

y_1 – остаточная концентрация ионов хрома, мг/дм³.

y_2 – объем осадка, %

Факторы и уровни их варьирования приведены в таблице 1.

Таблица 1. Факторы и уровни варьирования

Фактор	Интервал	-1,68	-1	0	+1	+1,68
X_1 , мг/дм ³	20	11,4	25	45	65	78,6
X_2 ,	0,5	1,46	1,8	2,3	2,8	3,14
X_3 , мин.	8	6,56	12	20	28	33,44

Планирование эксперимента при исследовании технологического процесса гальванокоагуляционной обработки хромсодержащих сточных вод позволило получить математические модели, для выявления значимости факторов и степени их взаимодействия. Уравнения регрессии в безразмерном масштабе имеют вид:

- для остаточной концентрации ионов хрома:

$$Y_1 = 0,166 + 0,112X_1 + 0,121X_2 + 0,121X_3 + 0,063X_1X_3 + 0,103X_2^2 + 0,103X_3^2$$



- для остаточного объема осадка:

$$Y_2 = 5,52 + 4,75X_1 + 3,90X_2 + 3,82X_3 + 1,25X_1X_2 + 0,83X_1X_3 - 0,685X_2^2 - 0,754X_3^2$$

Анализ уравнений регрессии показал, что эффективность очистки в большей степени зависит от времени контакта и величины рН, и меньше от исходной концентрации ионов хрома. На объем осадка наибольшее влияние оказывает исходная концентрация ионов хрома и примерно одинаково воздействует время контакта и рН.

Уравнения регрессии в натуральном масштабе имеют вид:

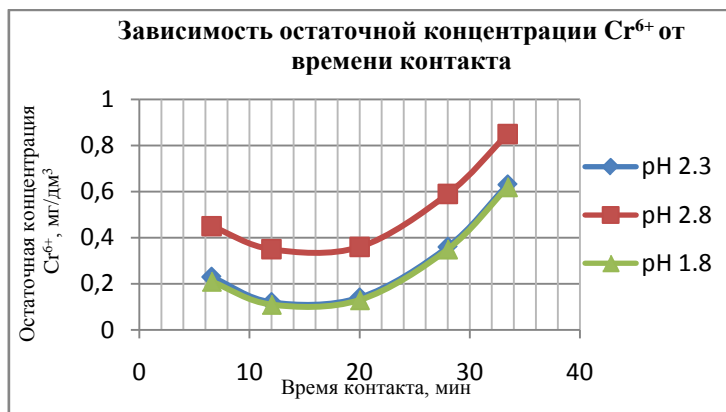
- для остаточной концентрации ионов хрома:

$$Y_1 = 0,412 \cdot Z_2^2 + 0,0016 \cdot Z_3^2 - 0,0024 \cdot Z_1 - 1,658 \cdot Z_2 - 0,067 \cdot Z_3 + 0,0004 \cdot Z_1 \cdot Z_3 + 2,224;$$

- для остаточного объема осадка:

$$Y_2 = -2,74 \cdot Z_2^2 - 0,012 \cdot Z_3^2 - 0,152 \cdot Z_1 + 14,77 \cdot Z_2 + 0,717 \cdot Z_3 + 0,005 \cdot Z_1 \cdot Z_3 + 0,312Z_1 \cdot Z_2 - 34,25;$$

По уравнениям регрессии в натуральном масштабе построены графические зависимости (рис. 1а,б,в) и проведена аппроксимация с помощью табличного процессора Excel.



$C_{исх}^{Cr^{6+}} = 45 \text{ мг/л}$; 1.- pH=2,3; 2.- pH=2,8; 3.- pH=1,8;

$$1 - y_1 = 0,0016 \cdot X_3^2 + 0,113 \cdot X_3 + 0,482;$$

$$2 - y_1 = 0,0016 \cdot X_3^2 + 0,113 \cdot X_3 + 0,704;$$

$$3 - y_1 = 0,0016 \cdot X_3^2 + 0,113 \cdot X_3 + 0,466;$$

X_3 – время контакта, мин;

y_1 – остаточная концентрация Cr⁶⁺, мг/дм³.



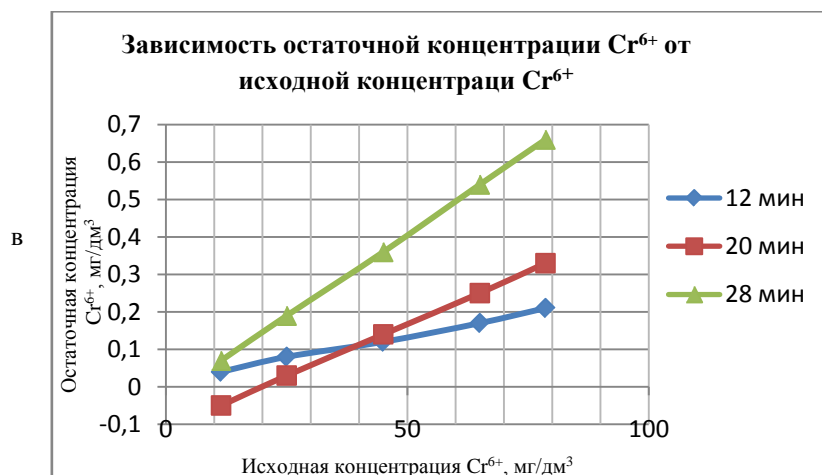
$C_{исх}^{Cr^{6+}} = 45 \text{ мг/л}$; 1.- $t=12 \text{ мин}$; 2.- $t=20 \text{ мин}$; 3.- $t=28 \text{ мин}$;

$$1 - y_1 = 0,412 \cdot X_2^2 - 1,658 \cdot X_2 + 1,758;$$

$$2 - y_1 = 0,412 \cdot X_2^2 - 1,658 \cdot X_2 + 1,776;$$

$$3 - y_1 = 0,412 \cdot X_2^2 - 1,658 \cdot X_2 + 1,998;$$

X_2 – рН исходное; Y_1 – остаточная концентрация Cr^{6+} , мг/дм³.



$pH=2,3$; 1.- $t=12 \text{ мин}$; 2.- $t=20 \text{ мин}$; 3.- $t=28 \text{ мин}$;

$$1 - y_1 = 0,0024 \cdot X_1 + 0,016;$$

$$2 - y_1 = 0,0056 \cdot X_1 - 0,110;$$

$$3 - y_1 = 0,0088 \cdot X_1 - 0,032;$$

X_1 – исходная концентрация Cr^{6+} , мг/дм³;

Y_1 – остаточная концентрация Cr^{6+} , мг/дм³.

Рисунок 1. Зависимости остаточной концентрации хрома от варьируемых параметров

По полученным уравнениям регрессии проведена также оптимизация диссоциативно – шаговым методом. Регулируемые диаграммы представлены на рисунке 2

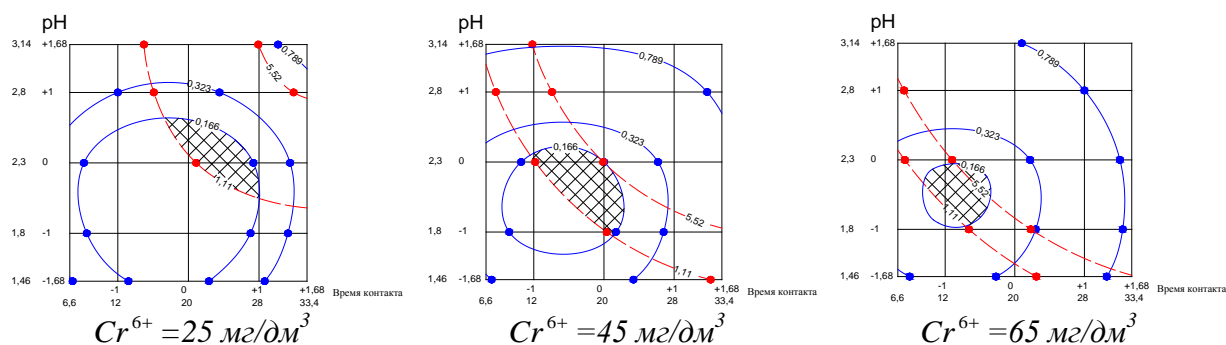


Рисунок 2. Диаграммы процесса гальванокоагуляционнообезвреживания хромсодержащих сточных вод

Оптимизация позволила получить диаграммы, с помощью которых можно регулировать процесс гальванокоагуляционного обезвреживания хромсодержащих сточных вод с учетом технико-экономических показателей, для минимизации оценочных критериев последующей автоматизации.

Список литературы

1. Чантурия В.А., Соложенкин П.М. Гальванохимические методы очистки техногенных вод: Теория и практика. М.: ИКЦ «Академкнига». – 2005. -204с.
2. Халтурина Т.И., Курилина Т.А. Исследование технологического процесса гальванокоагуляции медьсодержащих сточных вод. Известия вузов, «Строительство». 2008. №8. с. 70-75.



ИССЛЕДОВАНИЕ КОНДИЦИОНИРОВАНИЯ МАСЛОСОДЕРЖАЩЕГО ОСАДКА $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Масалова И.А.

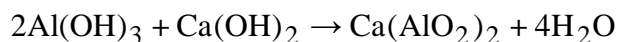
научные руководители канд. хим. наук Т.И. Халтурина

Сибирский федеральный университет

Из литературных источников известно применение кондиционирования с помощью реагентов для интенсификации обезвоживания гидроокисных осадков [1, 2].

Целью настоящей работы являлось исследование технологического процесса кондиционирования осадка $\text{Ca}(\text{OH})_2$ для определения оптимальных параметров. Изучение проводилось на натуральных осадках КраМЗа и моделях его.

При обработке маслосодержащего осадка, содержащего $\text{Al}(\text{OH})_3$ щелочами происходит растворение гидроокиси алюминия с образованием алюминатов по следующей схеме:



Из технической CaO готовилась гашенная известь. В полученной суспензии определяли концентрацию активной CaO . С помощью планового эксперимента изучался технологический процесс обработки осадков $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Планирование эксперимента по методу Бокса-Хантера предполагает одновременное изучение всех параметров, влияющих на процесс, что позволяет установить степень их взаимодействия и значительно сократить общее число опытов.

В качестве варьируемых параметров были приняты:

X_1 – масса органического вещества осадка, мг/л;

X_2 – доза извести, %;

X_3 – температура t , °С.

Оценочными критериями являлись:

Y_1 – удельное сопротивление осадка фильтрации $\cdot 10^{10}$, см/г;

Y_2 – влажность осадка, %;

Y_3 – зольность осадка, %.

Факторы и уровни их варьирования выбраны на основе предварительных экспериментов и представлены в таблице 1.

Таблица 1. Факторы и уровни их варьирования выбраны на основе предварительных экспериментов

	-1,68	-1,0	0	+1,0	+1,68	Δ
x_1	196	400	700	1000	1204	300
x_2	4,64	6	8	10	11,36	2
x_3	33,2	40	50	60	66,8	10

Обработка экспериментальных данных позволила получить уравнения регрессии:

- по удельному сопротивлению осадка фильтрации

$$\begin{aligned} \hat{Y}_1 = & 78,21 + 33,9 \cdot x_2 - 23,49 \cdot x_3 + 19,75 \cdot x_2 x_3 + 24,44 x_1^2 + \\ & + 18,23 \cdot x_2^2 + 54,81 \cdot x_3^2 \end{aligned}$$



- по влажности осадка

$$\hat{y}_2 = 86,7 - 0,23 \cdot x_1 + 0,21 \cdot x_2 - 0,42 \cdot x_3 - 0,625 \cdot x_1 x_3 + 8,2 \cdot x_1^2 + 2,1 \cdot x_3^2$$

- по зольности осадка

$$\hat{y}_3 = 59,6 + 3,35 \cdot x_1 + 5,26 \cdot x_2 + 0,77 \cdot x_3 - 9,7 \cdot x_1 x_2 - 4,07 \cdot x_2 x_3 - 1,52 \cdot x_1 x_3 + 9,1 \cdot x_1^2 + 0,46 \cdot x_2^2 + 6,23 \cdot x_3^2.$$

Анализ математической модели по удельному сопротивлению осадка фильтрации показал, что удельное сопротивление фильтрации при кондиционировании масло-содержащего осадка $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в большей мере определяется дозой $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и температурой обработки.

Установлено, что увеличение замасленности осадка приводит к повышению удельного сопротивления фильтрации, что объясняется низкой способностью к деформации отрицательно заряженных частиц масла адсорбированных на поверхности $\text{Al}(\text{OH})_3$ препятствующих изменению структуры твердой фазы осадка.

Увеличение дозы $\text{Ca}(\text{OH})_2$ до 6% от массы сухого вещества осадка позволяет снизить удельное сопротивление за счет изменения и повышения жесткости структуры осадка, так как известь играет роль присадочного материала (активная часть CaO – 50%). Дальнейшее увеличение дозы извести (более 7% от массы сухого вещества осадка) приводит к резкому возрастанию удельного сопротивления фильтрации из-за снижения скорости фильтрации за счет образования на фильтровальной перегородке дополнительного слоя осадка.

Из математической модели по влажности осадка видно, что увеличение дозы $\text{Ca}(\text{OH})_2$ позволяет снижать его влажность осадка, так как повышается количество минеральных частиц дисперсного состава.

Из уравнения регрессии по зольности следует, что увеличение дозы $\text{Ca}(\text{OH})_2$ приводит к повышению зольности, так как активная часть CaO – 50% и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ играет роль не только реагента растворяющего $\text{Al}(\text{OH})_3$, но и роль присадочного материала. Увеличение температуры способствует более полному растворению $\text{Al}(\text{OH})_3$, что объясняет меньшую зависимость зольности осадка от дозы $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Таким образом проведение планового эксперимента, при исследовании процесса кондиционирования маслосодержащего осадка раствором $\text{Ca}(\text{OH})_2$ позволило определить значимость факторов, влияющих на процесс обработки и их взаимное влияние.

Как показали результаты экспериментальных исследований кондиционирование маслосодержащего осадка $\text{Ca}(\text{OH})_2$ приводит не только к уменьшению остаточного объема, улучшает водоотдающую способность, но и позволяет регенерировать алюминат кальция, который может быть применен при обработке маслоэмульсионных сточных вод.

Список литературы

1. Туровский И.С. Обработка осадка сточных вод./ Москва: Стройиздат, 1988, 256 с.
2. Хомутова Ю.В. Интенсификация обезвоживания гидроокисных осадков сточных вод металлообрабатывающих предприятий.//Автореферат на соискание ученой степени к.т.н., Новосибирск, 2005.



К ВОПРОСУ УДАЛЕНИЯ ФОСФАТОВ ИЗ ГОРОДСКИХ СТОЧНЫХ ВОД**Михайлова Т.А.****научный руководитель канд. хим. наук Колова А.Ф.***Сибирский федеральный университет*

На сегодняшний день одной из важных проблем биологической очистки сточных вод является удаление фосфора. Фосфор является лимитирующим фактором эвтрофикации водоемов. Традиционная биологическая очистка сточных вод не обеспечивает достаточной глубины удаления фосфора. При механической очистке сточных вод количество фосфорсодержащих веществ снижается на 8-10 %, при биологической – на 35-50 %. Рост численности населения, расширение применения моющих средств приводит к увеличению поступления фосфора в водные объекты. Поэтому удаление биогенных элементов из городских сточных вод становится актуальной задачей.

Для удаления фосфора могут быть использованы как биологические, так и физико-химические методы. Наиболее экологичный и перспективный – биологический метод. Он связан с жизнедеятельностью микроорганизмов активного ила. Определенные группы бактерий активного ила обладают способностью накапливать в своих клетках растворенные формы фосфора., т.е. они способны потреблять фосфора больше, чем требуется для прироста биомассы и энергетических потребностей. Это так называемые фосфат - аккумулирующие организмы (ФАО). Эти микроорганизмы отличаются от остальных тем, что содержание фосфора в их биомассе составляет от 1-3 % сухой массы тела до 20 %. Механизм работы ФАО следующий: в зоне анаэробной ФАО накапливают летучие жирные кислоты (ЛЖК) как источник углерода в форме poly- β - гидроксипутирата. Для этого процесса необходима энергия. Источником энергии являются полифосфатные связи. При этом происходит гидролиз накопленных полифосфатов, высвобождение фосфора в раствор и потребление ЛЖК. Так как ФАО являются аэробами, то в анаэробной зоне они не способны усваивать ЛЖК. Накопленный запас органических веществ они потребляют в аэробной или аноксидной зонах. При этом происходит рост клеток и аккумуляция фосфатов. Запасенный в клетках полифосфат выводится из сооружений с избыточным илом [1].

Необходимыми условиями процесса являются:

- наличие анаэробной зоны с легко окисляемым субстратом в форме ЛЖК;
- последовательно с ней аэробная или аноксидная зона;
- рецикл обогащенных фосфатами ФАО в зону анаэробную

Таким образом, при необходимости удаления из сточных вод всех форм фосфора биологическим способом возникает задача снабжения анаэробной стадии достаточным количеством легкоокисляемой органики. Обеспечить анаэробную зону легкоокисляемой растворимой органикой можно тремя способами:

1) подачей в анаэробный реактор неочищенных сточных вод без первичного отстаивания. Однако, это возможно при условии незначительного содержания в поступающих на очистку сточных водах сложноокисляемых и токсичных соединений, которые могут неблагоприятно влиять на активный ил вплоть до провокации его вспухания;

2) подачей в анаэробный реактор готовых химических соединений или их растворов, например метанола, что сложно как с экономической, так и с технологической позиций;

3) подачей в анаэробный реактор осветленных сточных вод, содержащих продукты ацидофикации сырого осадка.



4) процесс анаэробного разложения органических соединений сырого осадка протекают в три стадии (рис. 1).

Первые две стадии анаэробного гидролиза и ацидогенеза завершаются продуцированием низкомолекулярных летучих жирных кислот и по продолжительности более краткосрочны, чем третья стадия метаногенеза. Именно эти две первые стадии используются в очистке сточных вод для получения легкоокисляемой органики из сырого осадка в результате его ацидофикации.

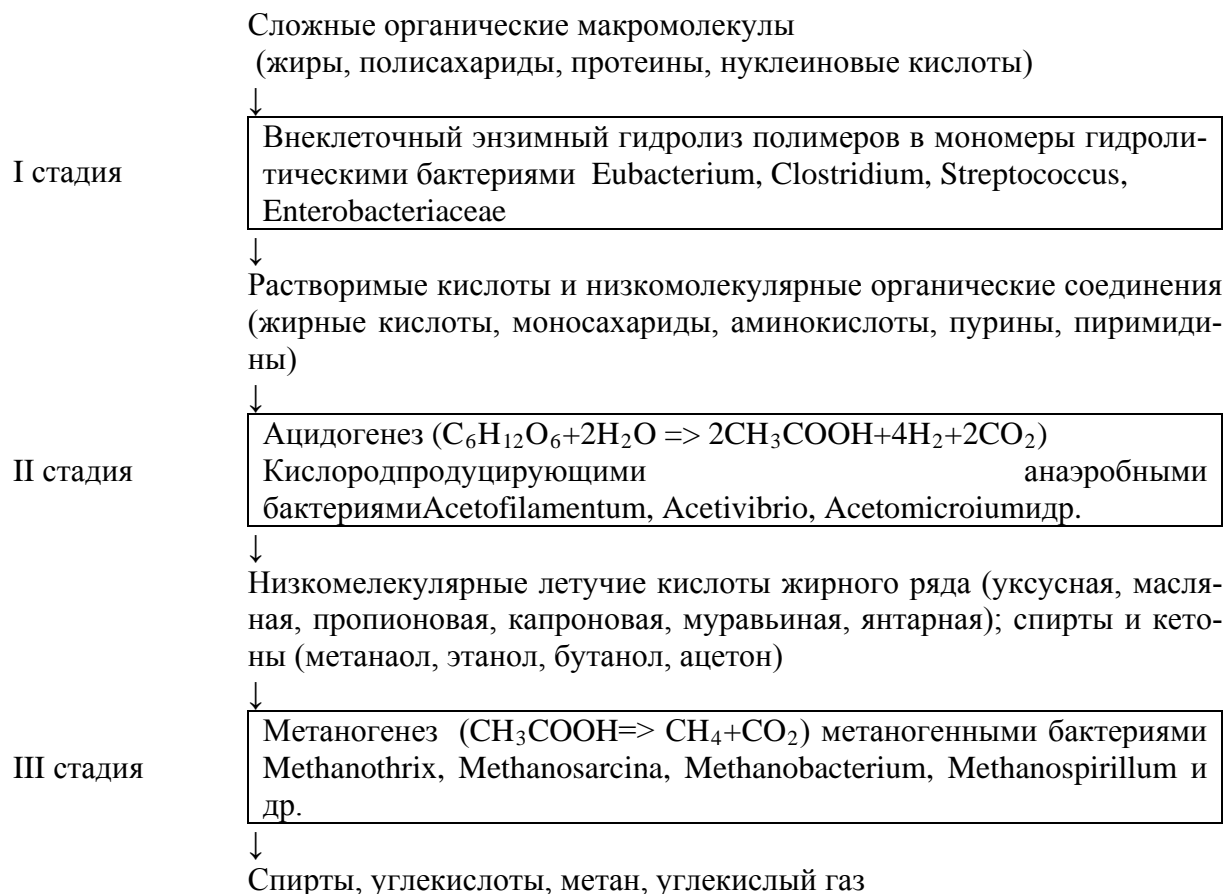


Рисунок 1. Трехстадийный процесс анаэробного разложения органических веществ

Использование продуктов ацидогенеза сырого осадка на сооружениях биологической очистки позволяет оздоровить активный ил, улучшить его седиментационные и ферментативные свойства, а также значительно повысить эффективность дефосфотации.

Экспериментальные исследования, проведенные нами в лаборатории кафедры ИСЗиС СФУ, были посвящены выяснению возможности использования продуктов ацидофикации осадков первичных отстойников в качестве источника питания для обеспечения эффективной анаэробной стадии процесса биологической очистки. Исследования проводились на сыром осадке первичных отстойников лево- и правобережных очистных сооружений города Красноярска и на смеси сырого осадка и активного ила канализационных очистных сооружений города Сосновоборска по методике, приведенной в работе Бойко Т.А. [2].

В результате исследований было определено влияние различных технологических параметров (влажности осадка, его состава и продолжительности нахождения в анаэробных условиях) на процесс образования ЛЖК.

Эксперимент проводился следующим образом: в ряд пластмассовых емкостей (ацидофикаторов) объемом 1,5-2 л, заливался осадок из первичных отстойников и смесь осадка с илом. Пробы выдерживались при комнатной температуре в течение 10 суток.

Перемешивание сбрасываемого осадка осуществлялось два раза в сутки путем 5-ти кратного опрокидывания емкости с осадком, также производился выпуск образовавшегося газа за счет при открывания закручивающейся крышки. Перед отбором пробы надильной жидкости осадок отстаивали в течение 30 мин и профильтровывали через бумажный фильтр. Изменение качества надильной жидкости контролировали ежедневно по следующим показателям: рН, окислительно-восстановительный потенциал (ОВП), концентрация летучих жирных кислот (ЛЖК), содержание азота аммонийного (NH_4^+), содержание фосфатов (PO_4^{3-}) и содержание легко окисляемой органики по анализу перманганатной окисляемости (ПО).

Результаты проведенных исследований зависимости показали что:

- для получения легкоокисляемой органики, необходимой для интенсификации анаэробной стадии очистки сточных вод, целесообразно использовать сырой осадок первичных отстойников;
- чем выше концентрация сухого вещества осадка, тем интенсивнее идет процесс выделения ЛЖК;
- оптимальное время пребывания осадка в ацидофикаторе составляет 5-6 суток.

Полученные экспериментальные данные будут использованы при выполнении проекта реконструкции действующих первичных отстойников в ацидофикаторы по схем, приведенной на рис. 1.



Рисунок 1. Схема использования первичного отстойника для ацидофикации сырого осадка

Список литературы

1. Жмур Н.С. Технологические и биохимические процессы очистки сточных вод на сооружениях с аэротенками.-М.: АКВАРОС, 2003.-512с.
2. Бойко Т.А. Интенсификация процессов дефосфатизации сточных вод с использованием летучих жирных кислот.- Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук, г. Новосибирск, 2006.



УДК 628.543

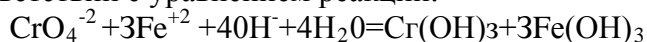
РЕАГЕНТНОЕ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЕ ХРОМСОДЕРЖАЩИХ СТОЧНЫХ ВОД ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

Николаева Р.Д. Богатырева А.В.

научный руководитель канд. хим. наук, профессор Халтурина Т.И.
ФГАОУ ВПО СФУ ИСИ

подавляющее большинство металлообрабатывающих предприятий в своем составе имеют гальванические цеха или технологические участки нанесения гальванопокрытий. Одним из самых токсичных компонентов гальванического производства является Cr^{6+} . Для обезвреживания Cr^{6+} используется реагентная обработка сульфатом Fe^{+2} [1,2]. Целью данной работы являлось изучение процесса реагентного обезвреживания хромсодержащих сточных вод для выбора оптимальных режимов обработки.

На ОАО Красноярском металлургическом заводе, реакцию восстановления ионов шестивалентного хрома проводят в щелочной среде при $\text{pH}=10$. Установка работает следующим образом: хромсодержащие сточные воды от агрегата предварительной подготовки поверхности алюминиевых изделий подают в камеру реакции, где pH доводится до 10 путем автоматического дозирования щелочного реагента. В качестве щелочного реагента используется раствор соды. Одновременно с подачей щелочного реагента в камеру реакции насосом-дозатором подается раствор сульфата железа. Управление работой насоса-дозатора автоматическое от датчика редок-потенциала. После окончания реакции восстановления Cr^{6+} обезвреженные растворы поступают в промежуточную емкость и далее в реактор для нейтрализации кислотно-щелочных стоков. Таким образом перевод Cr^{6+} в Cr^{+3} производится ионами Fe^{+2} в щелочной среде в соответствии с уравнением реакции:



Для определения оптимальных режимов обработки были проведены экспериментальные исследования на натуральных хромсодержащих стоках процесса реагентной обработки в щелочной среде $\text{pH}=10$. Взятых из ванны хроматирования $C_{\text{исх}}^{\text{Cr}6+} = 397 \text{ мг/дм}^3$. Данные исследований приведены на рисунке 1.

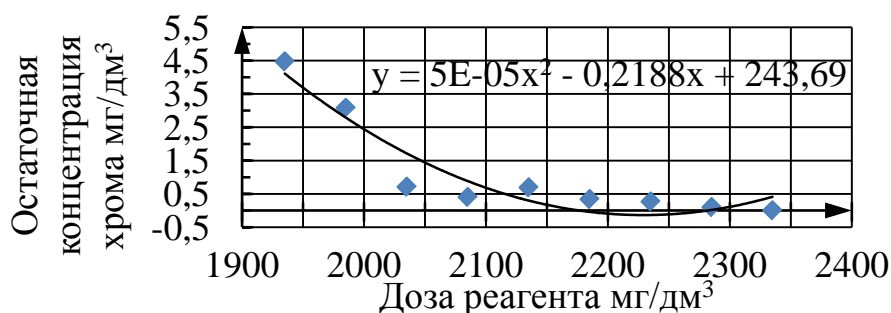


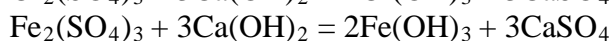
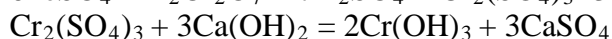
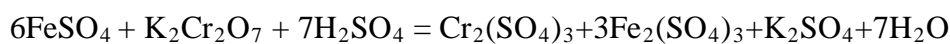
Рисунок 1. Процесс реагентной обработки в щелочной среде $\text{pH} = 10$

Как видно из рисунка 1, оптимальная доза FeSO_4 составляет 2335 мг/дм^3 для концентрации ионов хрома $C_{\text{исх}}^{\text{Cr}6+} = 397 \text{ мг/дм}^3$. т.е. на 1г ионов хрома требуется 5,9г ионов двух валентного железа

Процесс обезвреживания хромсодержащих сточных вод может так же проводиться и в кислой среде ($C_{\text{исх}}^{\text{Cr}6+} = 397 \text{ мг/дм}^3$, $\text{pH}=2,3$).

Химизм процесса может быть выражен с помощью уравнений:





Данные экспериментальных исследований представлены на рисунке 2.

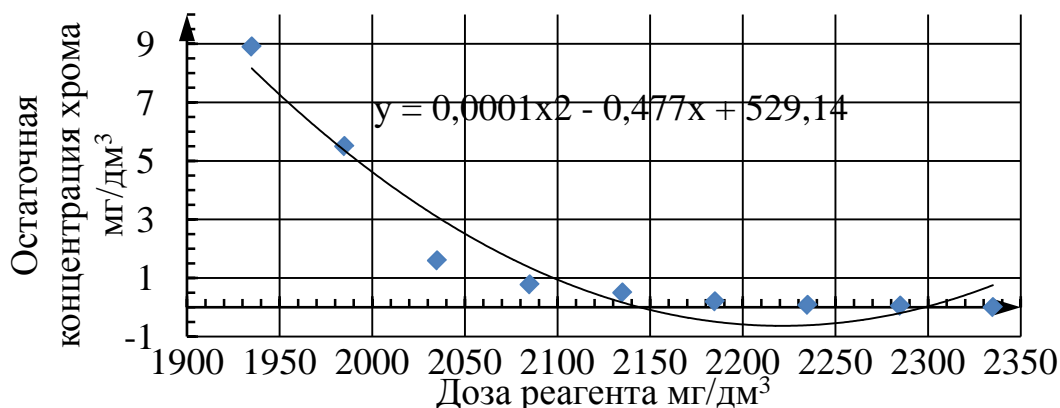


Рисунок 2. Процесс обезвреживания хромстоков в кислой среде рН = 2,3

Как видно из рисунка 2, оптимальная доза FeSO_4 составляет 2200 мг/дм³ для концентрации ионов хрома $C_{\text{исх}}^{\text{Cr}^{6+}} = 397$ мг/дм³. т.е. на 1г ионов хрома требуется 5,5г ионов двух валентного железа. Установлено что, для проведения процесса обезвреживания хромсодержащих сточных вод в щелочной среде требуется расход NaOH примерно в 1,7 раза больше, чем в кислой среде. Кроме того, для нейтрализации при щелочной обработке требуется расход H_2SO_4 (0,9 г/дм³) для нейтрализации, что приведет к дополнительному содержанию SO_4^{2-} в сточной воде.

Таким образом при реагентном обезвреживании хромсодержащих сточных вод более предпочтительно является проведение процесса в кислой среде при рН=2,3

Список литературы

1. Измерова Н. Ф. Научные обзоры литературы по токсичности и опасности химических веществ. Программа ООН по окружающей среде / Под редакцией Н.Ф. Измеровой. –М.: -1989, с 225.
2. Урецкий Е. А. Ресурсосберегающие технологии в водном хозяйстве промышленных предприятий. Монография, Брест. из-во, -2007, с 396.





УДК 628.33

ПРИМЕНЕНИЕ ФЛОКУЛЯНТОВ ДЛЯ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ПРОЦЕССА ОБЕЗВОЖИВАНИЯ ОСАДКОВ СТОЧНЫХ ВОД МЕТАЛЛООБРАБАТЫВАЮЩИХ ПРЕДПРИЯТИЙ

Орлова М.М.

научный руководитель кандидат хим. наук, профессор Т.И.Халтурина
Сибирский федеральный университет

Для интенсификации водоотдающих свойств осадков известно применение флокулянтов [1,2]. Нами был поставлен эксперимент по кондиционированию осадка маслоэмульсионных сточных вод металлообрабатывающих предприятий флокулянтом «праестол-150TR» для изменения их свойств. Результаты экспериментальных исследований представлены в виде графической зависимости удельного сопротивления фильтрации осадка от дозы праестола (рис.1).

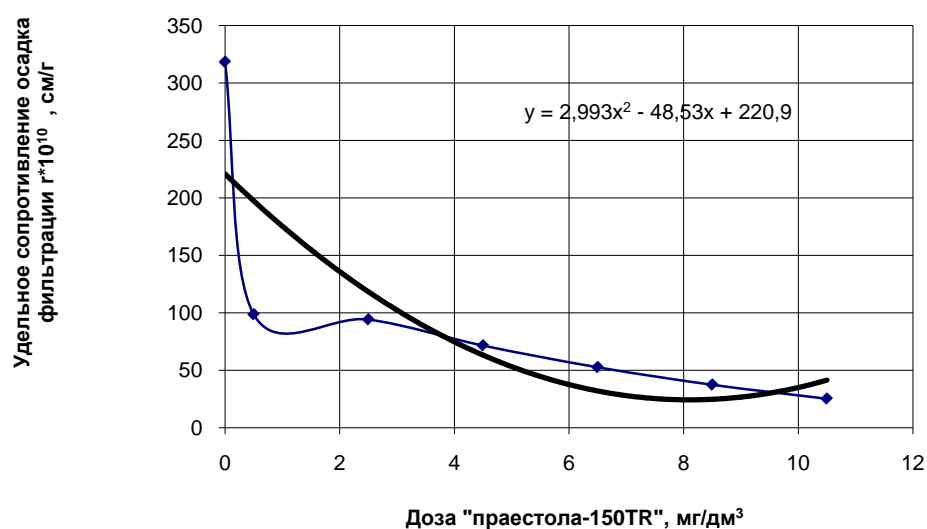


Рис. 1. Зависимость удельного сопротивления осадка фильтрации от дозы флокулянта «праестол-150TR»

Установлено, что оптимальной дозой является 6,5 мг/дм³, что составляет 0,08 % от массы сухого вещества, при этом удельное сопротивление фильтрации осадка снижается в 6 раз.

Также было изучено действие катионного флокулянта 7228х(с) с зарядом около 30% и средней молекулярной массой фирмы ENVIROCHEMIE на изменение водоотдающих свойств маслосодержащего осадка. Эксперимент проводился следующим образом: в емкости наливался равный объем натурального осадка (100 мл), в различных дозах добавлялся катионный флокулянт, в зависимости от массы вещества сухого остатка (0,03%, 0,06%, 0,09%, 0,12%), перемешивался в течение 5 минут. Затем отстаивали 1,5 часа и определяли свойства обработанного осадка. Полученные данные представлены в табл. 1.



Таблица 1 Результаты исследований по определению оптимальной дозы флокулянта

Доза флокулянта, мг/дм ³ /доза в % от массы сух.в-ва/	0 /0/	2,5 /0,03/	5 /0,06/	7,5 /0,09/	10 /0,12/
Удельное сопротивление фильтрации, г×10 ¹⁰ см/г	575,56	450,35	146,72	250,47	150,49

Обработка экспериментальных данных в табличном процессоре Excel позволила построить графическую зависимость и получить уравнение аппроксимации (рис.2).

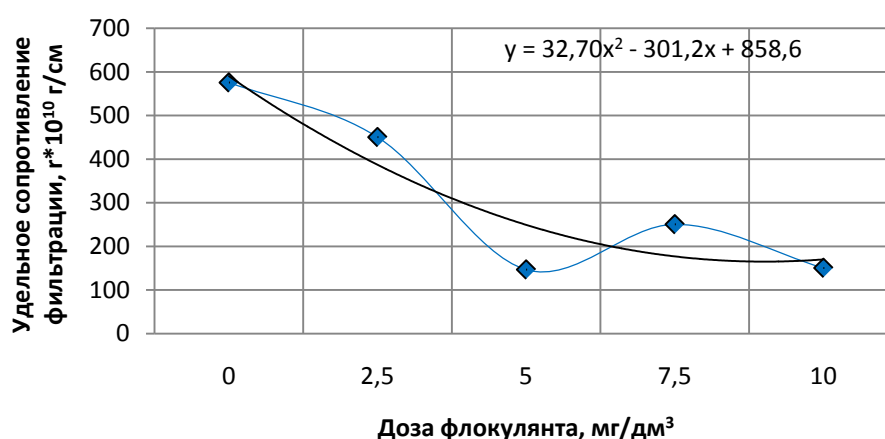


Рис. 2. Зависимость удельного сопротивления осадка фильтрации от дозы флокулянта.

Как видно из рис. 2, оптимальной дозой флокулянта 7228х(с) является 5 мг/дм³, что составляет 0,06 % от массы сухого вещества. При этой дозе удельное сопротивление осадка фильтрации снижается в 3,9 раза.

Таким образом, наибольшее предпочтение для обработки осадков маслоэмульсионных сточных вод металлообрабатывающих предприятий имеет флокулянт «праестол 150-TR» при сравнении с флокулянтом 7228х(с) фирмы ENVIROСHEMIE.

Результаты экспериментальных исследований могут быть использованы для разработки технологии кондиционирования осадков сточных вод для улучшения их водоотдачи и снижения техногенного воздействия на окружающую природную среду.

Список литературы

1. Туровский И.С. Обработка осадка сточных вод./И.С.Туровский. Москва: Стройиздат, 1988, 256 с.
2. Халтурина Т.И., Хомутова Ю.В., Чурбакова О.В. Интенсификация процесса обезвоживания осадков металлообрабатывающих предприятий.//Известия вузов. Строительство, № 12, 2004, с 69 - 72.



ЭЛЕКТРОФЛАТАЦИОННАЯ ОЧИСТКА НЕФТЕСОДЕРЖАЩИХ ВОД

Пугаева А.Д.

научный руководитель к.т.н. Злобин В.С.*Сибирский Федеральный Университет*

Важность экологических проблем и природоохранной деятельности в современном мире постоянно возрастает. Опасные для человека и природных экосистем вещества поступают в окружающую среду и накапливаются в атмосфере, гидросфере, литосфере.

Загрязнение водоемов промышленными сточными водами приобрело в настоящее время глобальный характер. В результате сброса сточных вод изменяются физические свойства воды, химический, качественный и количественный бактериальный составы. Загрязненные водоемы становятся непригодными для питьевого, а часто и для технического водоснабжения. Защита водных ресурсов от их истощения и загрязнения – одна из наиболее сложных и актуальных экологических задач. Вслед за ее осознанием приходит понимание важности изменения производственных технологий и внедрения эффективных методов очистки сточных вод.

Экологическая безопасность населения России определяется уровнем обеспечения его качественной чистой водой с учетом возрастания техногенной нагрузки на водные источники. Природные воды могут быть загрязнены самыми различными примесями, разделяющимися на группы по их биологическим и физико-химическим свойствам. Развитие промышленности ведёт к увеличению объёмов и видов стоков. Поэтому очистка промышленных сточных вод промышленных предприятий становится одной из важнейших экологических проблем. Защита водных бассейнов от загрязнения промышленными сточными водами наиболее полно реализуется при внедрении оборотных циклов водоснабжения, которое возможно только при полной очистке сточных вод от токсичных ингредиентов.

Нефтепродукты являются одними из наиболее распространенных антропогенных загрязнителей поверхностных водоемов и водотоков, а в некоторых регионах также и подземных источников питьевого водоснабжения. Нефтепродукты и близкие к ним по свойствам масла содержатся в производственных сточных водах подавляющего числа предприятий промышленности, транспорта и сферы услуг, поверхностном стоке с территорий этих предприятий, а также отработанных технологических растворах различного назначения: смазочно-охлаждающих жидкостях, моечных и обезжиривающих растворах и тому подобных эмульсиях производственного назначения.

Они попадают в окружающую среду в результате техногенных аварий, сброса неочищенных и недостаточно очищенных нефтесодержащих сточных вод, и в значительном количестве вследствие неорганизованного отвода ливневого и талого стоков с территорий, загрязненных различными нефтепродуктами и маслами. Как свидетельствует многолетняя практика, надежная качественная очистка нефтесодержащих вод возможна исключительно при реализации многоступенчатых технологических схем извлечения нефтепродуктов и других загрязняющих ингредиентов. Попытки использования простых решений для получения очищенных вод требуемого качества дают только кратковременный эффект и не пригодны при длительной эксплуатации очистных сооружений.



В целом большинство прикладных проблем очистки нефтесодержащих вод уже сейчас могут быть решены на современном уровне. Этот уровень предполагает эффективность, надежность, гибкость и экономичность технологических решений, а также долговременную безотказную работу применяемого водоочистного оборудования. Поскольку не все из предлагаемых на рынке разработок отвечают этим условиям, то при выборе варианта очистных сооружений следует отдавать предпочтение современным, проверенным на практике, методам и технологическим комплексам очистки нефтесодержащих вод. Для того, чтобы показатели качества воды соответствовали нормативным, необходимо проводить реконструкцию существующих старых очистных сооружений с использованием последних достижений науки и техники, применять новые, более эффективные технологии и водоочистное оборудование.

Проблема эффективной очистки нефтесодержащих сточных вод, наряду с другими мероприятиями по предотвращению загрязнения водных источников нефтепродуктами, является одной из наиболее актуальных в современных условиях.

Для очистки сточных вод от нефтепродуктов применяют различные методы: механические, физико-механические, химические и биологические.

Из механических практическое значение имеют отстаивание, центрифугирование и фильтрование; из физико-механических – флотация, коагуляция и сорбция; из химических – хлорирование и озонирование.

Данная научно-исследовательская работа направлена на более глубокое изучение одного из таких методов, а именно очистку сточных вод с помощью электрофлотации.

Флотация является сложным физико-химическим процессом, заключающимся в создании комплекса частица-пузырек воздуха или газа, всплытие этого комплекса и удаление образовавшегося пенного слоя.

В зависимости от способа получения пузырьков в воде существуют следующие способы флотационной очистки:

Флотация пузырьками, образующимися путем механического дробления воздуха (механическими турбинами – имплерами, форсунками, с помощью пористых пластин и каскадным методом);

Флотация пузырьками, образующимися из пересыщенных растворов воздуха в воде (вакуумная, напорная);

Электрофлотация – процесс образования комплекса пузырек-частица.

Сточная жидкость при пропускании через нее постоянного электрического тока насыщается пузырьками водорода, образующегося на катоде. Электрический ток, проходящий через сточную воду, изменяет химический состав жидкости, свойства и состояние нерастворимых примесей.

В сточной жидкости при прохождении ее через межэлектродное пространство происходят такие процессы, как электролиз, поляризация частиц, электрофорез, окислительно-восстановительные реакции, вследствие чего продукты электролиза взаимодействуют друг с другом и с другими компонентами. Интенсивность указанных процессов зависит, во-первых, от химического состава жидкости, во-вторых, от материала электродов, которые могут быть растворимыми или не растворимыми и в-третьих, от параметров электрического тока: напряжения, плотности на электродах, расхода.

В случае применения растворимых электродов (обычно железо или алюминий) на аноде происходит анодное растворение металла, в результате чего в воду переходят катионы железа или алюминия, которые, встречаясь с гидроксильными группами, образуют гидраты закиси или окиси, являющиеся коагуляторами.



Одновременное образование хлопьев коагулянта и пузырьков газа в стесненных условиях межэлектродного пространства создает предпосылки для надежного закрепления газовых пузырьков на хлопьях, интенсивной коагуляции загрязнений, энергичного протекания процессов сорбции, адгезии и как следствие, более эффективной флотации.

Коагуляция загрязнений в межэлектродном пространстве может происходить не только за счет растворения анода, но и в результате электрофоретических явлений, разряда заряженных частиц на электрода, образования в растворе веществ (хлор, кислород), разрушающих сальватные слои на поверхности частиц. Эти процессы выступают на первый план в случае не растворимых электродов.

Выбор материала электродов может быть увязан с агрегативной устойчивостью частиц загрязнений в сточной жидкости. При не большом содержании коллоидной фазы и низкой агрегативной устойчивости загрязнений возможно применение нерастворимых электродов, тогда как при наличии высокоустойчивых загрязнений, удаление которых достигается только при значительных дозах коагуляторов, необходимо применять растворимые электроды.

Очистка сточных вод от нефтепродуктов осуществляет с применением электрофлотатора. В процессе флотации происходит извлечение из сточной воды нефтепродуктов: бензинов, масел, эмульсолов, растворимых органических загрязнений и взвешенных веществ.

Современные флотационные установки выполняют одно- или двухкамерными, одноступенчатыми или многоступенчатыми. В однокамерных аппаратах образование флотокомплексов происходит в том же объеме, что и разделение фаз. Эти конструкции наиболее эффективны при флотации крупными пузырьками, когда всплывание флотокомплексов происходит со скоростью, соизмеримой со скоростью элементарного акта флотации. При флотации мелкими пузырьками более прогрессивной является двухкамерная конструкция. В первой камере создается условия для эффективного взаимодействия пузырьков и частиц примесей, во второй обеспечивается благоприятная гидродинамическая обстановка, способствующая эффективному завершению процесса флотационного разделения и накопления пенного продукта.

При последовательном расположении нескольких одно- или двухкамерных аппаратов получают флотационную установку для многоступенчатой очистки воды. Характерным при этом является то, что в каждой последующей ступени очищается вода с меньшей концентрацией частиц, чем в предыдущей. Обычно число ступеней не превышает трех.

Существенное влияние на эффективность флотационной водоочистки оказывает направление движения жидкости в флотационной установке. Созданы аппараты с вертикальным, горизонтальным и угловым направлением движения потока. В вертикальных флотационных установках жидкость движется вверх (восходящий поток), увлекая флотокомплексы, или вниз (нисходящий поток), замедляя их всплывание. В горизонтальных аппаратах движение жидкости может быть прямоточным, или тангенциальным. В флотационных установках с угловым направлением движения жидкости перемещение потока по отношению к направлению движения пенного продукта может быть прямоточным, противоточным или перекрестным. Наиболее совершенными являются конструкции с угловым направлением движения жидкости.

В большинстве флотационных установках жидкость независимо от направления движется с постоянной скоростью, хотя весьма перспективными являются аппараты с переменной скоростью перемещения потока. При этом скорость



может изменяться непрерывно или ступенчато за счет увеличения (уменьшения) сечения аппарата или расхода в направлении движения жидкости.

Эффективность флотации в значительной мере зависит от конструкции ввода очищаемой и отвода очищенной воды. Эти системы могут быть сосредоточенными, рассредоточенными и распределенными; неподвижными или вращающимися.

Современные флотационные установки имеют развитую или уменьшенную поверхность пенообразования. В последнем случае достигается более высокая степень концентрирования пенного продукта. Съем его с поверхности флотационной установки осуществляется, как правило, принудительно, при помощи механизмов периодического или непрерывного действия.

Флотационные установки в горизонтальном сечении выполняются прямоугольными, квадратными или круглыми, в вертикальном они могут быть плоскими или развитыми по вертикали.

Многие флотационные установки имеют дополнительные элементы различного назначения, в частности, элементы, улучшающие гидродинамику аппарата, и элементы, обеспечивающие предварительную реагентную или безреагентную обработку очищаемой воды.

В заключении хотелось бы сказать, что в сравнении с другими методами очистки промышленных сточных вод преимущества использования электрофлотационных модулей очевидны:

- высокая эффективность извлечения дисперсных веществ
- высокая производительность (1 м² оборудования – 4 м³ /ч очищаемой воды);
- отсутствие вторичного загрязнения воды
- низкие затраты электроэнергии
- отсутствие заменяемых материалов (электродов, фильтров, сорбентов и пр.);
- простота эксплуатации, автоматический режим работы не требуют ежегодного ремонта и остановок;
- шлам менее влажный (94–96%), в 3–5 раз легче обезвоживается и может быть использован при изготовлении строительных материалов или пигментов для красителей.

Список литературы

Е.А. Стахов Очистка нефтесодержащих вод предприятий хранения и транспортировки нефти. –Л.: Недра, 1983.-263 с.

Дерягин Б.В., Духин С.С., Рулев Н.Н. Микрофлотация: Водочистка, обогащение.- М.: Химия, 1986. -112с.

А.И. Мацнев Очистка сточных вод флотацией. Киев 1976.- 132с.

Л.И. Кузубова, С.В.Морозов Очистка нефтесодержащих сточных вод. 1992.- 58с.

Карелин Я. Очистка производственных сточных вод предприятий нефтяной промышленности. 1953 – 293 с.



ОПТИМИЗАЦИЯ РАБОТЫ ЗАМКНУТЫХ СИСТЕМ ВОДООЧИСТКИ ПЛАСТОВЫХ ВОД НЕФТЯНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Скотников К. М.

научный руководитель канд. техн. наук Дубровская О.Г.

ФГАОУ ВПО СФУ Инженерно-строительный институт

Актуальность исследований, направленных на решение вопроса компоновки технологической схемы и подбора оборудования для очистки сточных вод нефтегазовых месторождений, обусловлена необходимостью повторного использования очищенных стоков для поддержания пластового давления при разработке нефтяных и газовых скважин.

Требуемые объемы возвратных пластовых вод достаточно велики. Ориентировочный расход воды для добычи одной тонны нефти составляет в среднем: 1,6 – 2,5 м³ – при законтурном заводнении и 10 – 15 м³ – при площадном заводнении.

Воды закачиваемые в пласт требуют особой подготовки, а так как на 40-50 % это сточные воды различного происхождения, то необходимо разработать технологическую схему очистки с высокой эффективностью удаления таких люпантов как нефтепродукты, взвешенные вещества, железо общее, соли кальция, магния, калия (карбонаты, гидрокарбонаты, сульфаты), микроорганизмы.

Частицы водорослей, ила, соединения железа, содержащиеся в нагнетаемой воде, соли жесткости закупоривают поровые каналы продуктивного пласта, снижая приемистость нагнетательных скважин. Присутствующие же в закачиваемой воде микроорганизмы могут образовать нежелательные соединения. Так, сульфатвосстанавливающие бактерии в процессе жизнедеятельности вырабатывают сероводород в количестве до 100 мг/л. В последующем этот коррозионно-активный газ подвергает разрушению трубопроводы, аппараты и оборудование. Помимо этого данные бактерии провоцируют выделение карбоната кальция и сульфида железа, которые в свою очередь образуют минеральные отложения в трубопроводах, сооружениях, оборудовании.

Согласно ОСТ 39-225-88 «Вода для заводнения нефтяных пластов. Требования к качеству» вода, предназначенная для закачки в пласты, должна содержать не более 2 мг/л взвешенных твердых частиц с крупностью 1-5 мкм, 0,3 мг/л железа, 0,5 мг/л нефтепродуктов с крупностью эмульгированных частиц не более 5 мкм, 0,05 мг/л растворенного кислорода.

Существующие технологические схемы подготовки сточных вод, закачиваемых в пласт, предусматривают:

- 1) осветление мутных вод коагулированием;
- 2) декарбонизацию;
- 3) обезжелезивание;
- 4) ингибирование.

Для подготовки сточных вод на нефтегазовых месторождениях используют схемы открытого и закрытого типа.

Принципиальная схема установки очистки пластовых сточных вод открытого типа приведена на рис. 1. Отделенная при подготовке нефти вода сбрасывается по водоводу в песколовку 1 для удаления механических примесей. Далее вода, содержащая нефть, поступает в нефтеловушку 2, где за счет низкой скорости движения смеси капельки нефти успевают всплыть и откуда она периодически откачивается насосом 3 на установку комплексной подготовки нефти (УКПН). Далее вода с



остаточным содержанием нефти (диаметр капель 70...80 мкм) самотеком поступает в два параллельно соединенных отстойника 4, в которых скорость воды не превышает 8 мм/с, в результате чего в ней всплывают практически все оставшиеся капельки нефти. Из отстойников вода самотеком поступает в приемную камеру 5, из которой забирается насосом 6 и через попеременно работающие фильтры 7 подается в емкость очищенной воды 8. Затем эта вода насосом 9 откачивается на канализационную насосную станцию(КНС). По мере загрязнения фильтры отключают и ставят на промывку чистой водой из емкости 8 с помощью насоса 10. Загрязненную после промывки воду сбрасывают в накопитель 11.

Схема водоподготовки открытого типа позволяет очищать технические и ливневые сточные воды в одном потоке независимо от состава, давления и газонасыщенности воды, а также совместно закачивать их в нагнетательные скважины. Обычно ее рекомендуют использовать для сточных вод с большим содержанием сероводорода и углекислого газа. Однако эффективность очистки стока по данной схеме не превышает 60%, а экономические затраты на ее компоновку и эксплуатацию достаточно велики. Кроме того, в результате контакта с кислородом воздуха увеличивается коррозионная активность воды.

Принципиальная схема установки очистки пластовых сточных вод закрытого типа приведена на рис. 2. Отделенная от нефти в отстойнике предварительного сброса (ОПС) вода по линии сброса 1 направляется в резервуар-отстойник 2, а частично обезвоженная нефть (до 5 %), пройдя УКПН, поступает в теплоизолированные отстойники 3. Процесс отделения воды в них ускоряется, благодаря произведенному в УКПН нагреву и вводу поверхностно-активных веществ. Отделенная горячая вода поступает на прием насоса 4 и снова подается в отстойник предварительного сброса УКПН, что позволяет уменьшить расход деэмульгатора и температуру нагрева эмульсии. Из резервуара-отстойника 2 пластовая сточная вода забирается насосом 5 и подается на КНС.

Применение закрытой системы очистки позволяет интенсифицировать процесс подготовки воды с применением отстаивания и фильтрования под давлением, существенно снизить агрессивность сточной воды путем исключения ее контакта с кислородом воздуха, использовать остаточное давление, существующее в системе подготовки нефти. К недостаткам закрытых систем относится необходимость строительства блока для параллельной очистки поверхностных ливневых стоков.

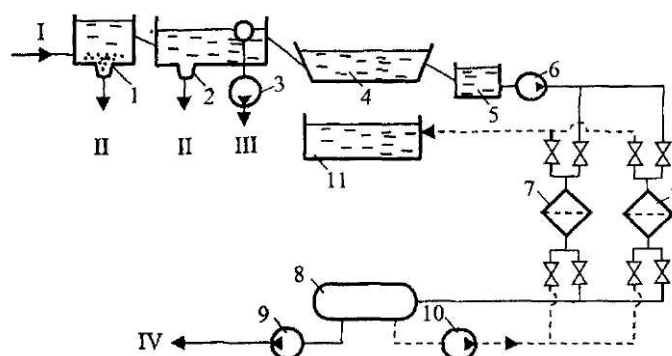


Рис. 1. Схема установки очистки пластовых вод открытого типа:
 1 - песколовка; 2 - нефтеловушка; 3,6,9,10 - насосы; 4 - пруд-отстойник;
 5 - приёмная камера; 7 - фильтр; 8 - емкость чистой воды; 11 -накопитель;
 I - загрязнённая вода; II - мехпримеси; III - нефть на УКПН; IV - вода на КНС

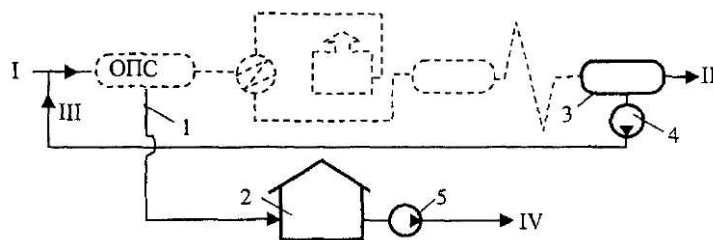


Рис. 2. Схема установки очистки пластовых сточных вод закрытого типа:
 1 - линия сброса воды из отстойника; 2 - резервуар-отстойник; 3 —
 теплоизолированный отстойник; 4,5 - насосы;
 I - холодная "сырая" нефть; II - обезвоженная нефть; III - горячая вода с ПАВ; IV -
 подготовленная вода на КНС

С целью оптимизации работы замкнутых систем очистки стока, в стадию фильтрования предлагается включить блок сорбционных сооружений. Данный метод позволяет достичь требуемого качества как для использования данной воды в виде возвратной пластовой, так и технической.

В качестве сорбента выбран «Унисорб - БИО», который представляет собой комплекс с добавлением нефтеокисляющих культур микроорганизмов, закрепленных в порах препарата. Одним из главных преимуществ получившегося сорбента стало то, что он не просто аккумулирует в себе нефтепродукты как другие сорбенты, а подвергает их разложению под воздействие иммобилизованной микрофлоры (табл. 1).

Таблица 1. Характеристики сорбента «Унисорб - Био»

Насыпная плотность, кг/м ³	18...25
Размер хлопьев (крошки), мм	3...10
Сорбционная емкость по нефти, кг нефти / кг препарата	30...60
Флотационная способность в течение месяца, %	90...100
Снижение межфазного натяжения (вода - нефть), эрг/ см ²	2,5...3,5
Доля переработанной микроорганизмами нефти после 7 - 14 суток:	
а) биодеструктивная активность в аэробных условиях, %	
при более 10 °С	50...70
при 0 ... +10 °С	25...40
б) биодеструктивная активность в анаэробных условиях, %	
при более 10 °С	20...35
при 0 ... +10 °С	10...15
Уменьшение активности после трех лет хранения, %	30...40

В ходе исследований было проведено 7 линий эксперимента с модельной и натурной водой, имеющей разную концентрацию нефтепродуктов (от 10 – 20 мг/л). Вода фильтровалась через сорбент «Унисорб - Био», при различных температурах. В ходе эксперимента отслеживалась концентрация поверхностных и эмульгированных нефтепродуктов инфильтрата (табл. 2).



Таблица 2. Результаты эксперимента

№ линии	Исходная концентрация нефтепродуктов модельной воде	Условия фильтрации	Конечная концентрация (поверхностная/эмульгированная)	Эффект очистки, %
1	10 мг/л	Нормальные условия (20 ± 2 °С)	0,12 мг/л / 1,3 мг/л	99,98/99,87
2	15 мг/л		0,08 мг/л / 1,320 мг/л	99,98/99,8
3	20 мг/л		0,08 мг/л / 2,3 мг/л	99,94/99,76
4	10 мг/л	Нагрев до 40-60°С	0,6 мг/л / 2,4 мг/л	99,94/99,76
5	15 мг/л		0,9 мг/л / 4,2 мг/л	99,86/99,37
6	20 мг/л		1,280 мг/л / 3,840 мг/л	99,74/99,23
7	10 мг/л	охлаждение до +0,1 +4°С	2,8 мг/л / 8,755 мг/л	72 / 12,4

Эксперимент показал, что при температуре сточной жидкости 30 – 60 С эффект сорбционной очистки максимален, а при понижении температуры стока показатели значительно ухудшаются (рисунок 3). Однако высокие эффекты очистки стока свидетельствуют о целесообразности введения узла сорбционных фильтров при подготовке пластовой и технической воды в закрытых оборотных циклах.

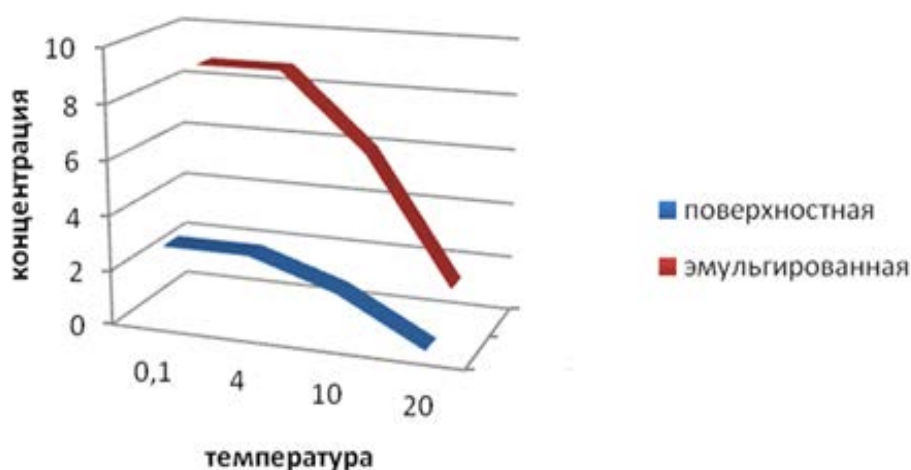


Рис. 3. Эффективность очистки нефтесодержащих сточных вод при различных температурах исходной воды

Библиографический список

1. Дубровская О.Г., Евстигнеев В.В., Кулагин В.А. Кондиционирование сточных вод энергетических систем и комплексов // Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies, 6 (2011 4). Р 665–675.
2. Когановский А.М., Клименко Н.А., Левченко Т.М., Марутовский Р.М., Рода И.Г. Очистка и использование сточных вод в промышленном водоснабжении // М.: Химия, 1983. 288 с.
3. Стрелетов И.В., Москвичева Е.В. Использование сорбентов на основе отходов полимерных материалов для очистки сточных вод нефтяных загрязнений // Строительство и архитектура. 2010.



ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРООБРАБОТКИ МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ СТОЧНЫХ ВОД

Суровикова А. С.

научные руководители канд. хим. наук Т.И. Халтурина

Сибирский федеральный университет

Из анализа литературных источников и патентной документации следует, что наиболее эффективным методом обезвреживания медьсодержащих сточных вод с учетом региональных условий, является электрообработка [1,2].

При электролизе медьсодержащих сточных вод очистка достигается за счет электрофлотации, электрокоагуляции и электрофореза. Основное содержание ионов меди снижается за счет электрокоагуляции.

Целью экспериментальных исследований являлось изучение технологического процесса очистки медьсодержащих стоков в динамическом режиме и математическое описание его.

Исследования проводились на модельной сточной жидкости. Эксперименты были поставлены при планировании по методу Бокса-Хантера [3]. На основании предварительного экспериментального исследования были выбраны факторы, от которых в большей степени зависит процесс электрообработки:

X_1 – исходная концентрация ионов меди в стоках, мг/дм³;

X_2 – pH;

X_3 – время контакта, мин;

X_4 – температура, °С;

X_5 – плотность тока, А/дм².

Выходными параметрами являлись:

Y_1 – остаточная концентрация ионов меди, мг/дм³;

Y_2 – объем осадка, %;

Y_3 – удельный расход электроэнергии (кВт·ч)/м³.

В результате обработки данных эксперимента получены математические модели процесса:

- для остаточной концентрации меди:

$$Y_1 = 6,55 + 4,5 \cdot X_1 - 2,2 \cdot X_2 - 2,4 \cdot X_3 - 2,18 \cdot X_4 + 0,39 \cdot X_5 - 0,64 \cdot X_1 X_2 - 2,75 \cdot X_1 X_3 - \\ - 2,76 \cdot X_1 X_4 + 2,35 \cdot X_1 X_5 - 1,59 \cdot X_2 X_3 - 1,27 \cdot X_2 X_4 + 1,06 \cdot X_2 X_5 + 1,31 \cdot X_3 X_4 - \\ - 0,87 \cdot X_4 X_5 + 2,3 \cdot X_1^2 + 1,03 \cdot X_2^2 - 0,67 \cdot X_3^2 - 0,59 \cdot X_4^2 - 1,14 \cdot X_5^2$$

- для объема осадка:

$$Y_2 = 13,2 + 1,12 \cdot X_1 + 4,87 \cdot X_2 + 1,79 \cdot X_3 + 1,66 \cdot X_4 - 0,33 \cdot X_5 - X_1 X_2 + 1,56 \cdot X_2 X_3 + \\ + 3,8 \cdot X_2 X_4 + 1,37 \cdot X_2 X_5 - 0,4 \cdot X_3 X_4 - 1,87 \cdot X_3 X_5 - 1,81 \cdot X_4 X_5 - 2,35 \cdot X_1^2 - 1,73 \cdot X_2^2 - \\ - 1,73 \cdot X_3^2 + 0,77 \cdot X_4^2 - 0,23 \cdot X_5^2$$

- для расхода электроэнергии:

$$Y_3 = 5,69 + 1,65 \cdot X_2 + 0,29 \cdot X_3 + 0,16 \cdot X_5 + 0,43 \cdot X_1 X_4 + 0,12 \cdot X_1 X_5 + \\ + 1,69 \cdot X_2 X_3 + 0,05 \cdot X_2 X_5 + 0,17 \cdot X_3 X_4 + 0,25 \cdot X_3 X_5 + 0,45 \cdot X_4 X_5 + 0,03 \cdot X_5^2$$



Анализ уравнений регрессии показал, что эффективность очистки в большей степени зависит от исходной концентрации ионов меди, величины рН и времени контакта. На объем осадка значительно влияет значение рН, время контакта и температура. На расход электроэнергии большее влияние оказывает величина рН, время контакта, температура и плотность тока. По уравнениям регрессии в натуральном масштабе были построены графические зависимости, из которых установлено, что остаточная концентрация ионов меди растет с увеличением исходной, что и подтверждает возможность применения электрообработки при исходной концентрации Cu^{2+} до 100 мг/л (СНиП 2.04.03-85). Повышение величины рН приводит к некоторому ухудшению эффективности процесса очистки, что объясняется пассивацией анода, препятствующей растворению алюминия. Изменение плотности тока сказывается менее значительно на технологический процесс очистки, что объясняется ролью не только электрохимического растворения металла, но и химического. Характер зависимости остаточной концентрации Cu^{2+} от величины рН указал на предпочтительное проведение процесса в кислой среде.

При увеличении времени контакта, температуры и плотности тока снижается остаточная концентрация ионов меди, что объясняется кинетическими закономерностями процесса электрокоагуляции.

Зависимость объема осадка от исходной концентрации и рН имеет нелинейный характер. Повышение исходной концентрации ионов меди до 100 мг/дм³ в обрабатываемой сточной жидкости, приводит к увеличению объема образующегося осадка, а более 100 мг/дм³ – к его снижению, что объясняется механизмом и кинетическими закономерностями сопряженных катодных процессов. При смещении значений рН исходного в сторону нейтральной среды снижение объема осадка связано с пассивацией алюминиевого анода, тормозящей его растворение. С повышением времени контакта, плотности тока и температуры происходит увеличение объема осадка, что указывает на роль анодного процесса при электрообработке стоков.

Характер влияния исходной концентрации на расход электроэнергии может объясняться действием нескольких факторов: перенапряжением катодного выделения ионов меди, перенапряжением выделения водорода и катализированием процесса анодного растворения алюминия. Результативный эффект определяется конкретными условиями. Повышение расхода электроэнергии с ростом рН исходной воды связано с пассивацией анода. Увеличение температуры и плотности тока приводит к закономерному повышению расхода электроэнергии.

Результаты, проведенных исследований, были использованы для разработки технологической схемы локальных очистных сооружений сточных вод гальванического производства.

Список литературы

1. Яковлев С.В., Краснобородько И.Г., Рогов В.М. Технология электрохимической очистки воды. – Стройиздат., -1987, с 232 – 237.
2. Урецкий Е.А. Ресурсосберегающие технологии в водном хозяйстве промышленных предприятий. Монография, Брест. из-во, -2007, с 396.
3. Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии. - М.: Высш.шк., -1978, с 99-114.



ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ДООЧИСТКИ ХРОМСОДЕРЖАЩИХ СТОКОВ НА АКТИВНОМ УГЛЕ

Сысоева Е.А.

научный руководитель канд. хим. наук, профессор Халтурина Т.И.

Сибирский федеральный университет

Соединения шестивалентного хрома, содержащиеся в сточных водах гальванического производства металлообрабатывающих предприятий, обладают свойствами токсикантов кумулятивного и аддитивного характера и могут оказывать мутагенное и канцерогенное действие на живые организмы. В связи с тем, что сложно добиться глубокой очистки сточных вод от ионов хрома при сбросе в водоем, городскую канализацию, а так же в системы оборотного водоснабжения завода, то возможно применение в качестве доочистки процесса сорбции на активированном угле.

Обширные исследования по применению различных фильтрующих материалов для доочистки сточных вод проведены Иванюшиным С.Н. [1], Лукиных Н.А. [2], Мамишовой С., Нароновой Н.А., Белоконовой Н.А. [3].

Нами для изучения был взят активный уголь, полученный из бурого угля березового разреза КАТЭКа (АУ БД) различного фракционного состава: 0,5-2,8мм и 2,8-5,0мм.

Исследование проводилось по известным методикам для определения фракционного состава, насыпной плотности, общей пористости, солесодержания, механической и химической стойкости. Определение фракционного состава осуществлялось методом ситового анализа по ГОСТ 6612-86. (табл .1-2)

Таблица 1. Результаты исследований с указанием процентного содержания фракций.

Марка угля	Номер сит, мм						
	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	5,0
БД фр. 2,8-5,0	0,4	0,28	0,32	2,075	87,25	9,45	0,295
БД фр. 0,5-2,8	4,2	12,28	16,35	44,35	22,82		

Таблица 2. Данные по определению насыпной плотности, общей пористости и естественной влажности активных углей

Марка угля	Насыпная плотность, г/см ³	Общая пористость см ³ /г	Естественная влажность, %
БД 2,8-5,0	0,52	1,2	11
БД 0,5-2,8	0,51	1,42	8,8

Результаты экспериментальных данных определения механической прочности гранул активного угля (прочности на истирание) по степени изменения гранулометрического состава при встряхивании образца в течении 24 часов приведены в таблице 3.



Таблица 3. Распределение по фракциям (остаток на ситах) в % по весу до и после встряхивания

№ сита (диаметр отверстия, мм)	БД 0,5-2,8		БД 2,8-5,0	
	до	после	до	после
5,0			1,54	1,43
3,0			8,21	5,35
2,5	16,47	12,3	87,1	89,25
2,0	50,53	52,6	1,74	1,72
1,5	18,05	17,1	0,47	0,52
1,0	12,6	14,86	0,36	0,67
0,5	2,79	2,95	0,56	1,04
Кн	2,18	2,4	1,14	1,15

Установлено что механическая прочность АУ марки БД на истираемость вполне удовлетворительная для материала, используемого в качестве фильтрующей загрузки. Показано, что исходный материал содержит до 5% пылевидных частиц, удаляемых при первичной промывке с расчетной интенсивностью 12-15 л/см², в слое фильтрующей загрузки не превышает 0,1%.

Сорбционная емкость активного угля определялась в статических и динамических условиях. Навеска активированного угля в 10гс крупностью 5-2,8мм перемешивалась с 500мл исследуемой воды, содержащей различные концентрации ионов хрома. Сорбцию проводили в течение суток при периодическом встряхивании содержимого колб, затем определяли концентрацию ионов хрома в отобранных пробах.

Результаты эксперимента представлены на рис. 1.

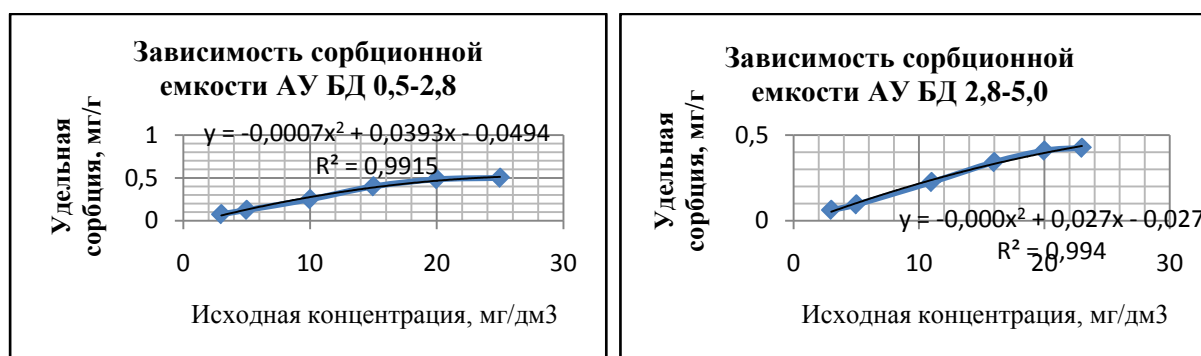
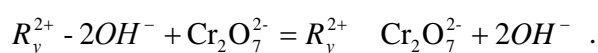
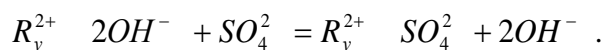


Рисунок 1. Зависимости сорбционной емкости активированного угля для различного фракционного состава:

Результаты исследований показали, что сорбционная емкость угля зависит от исходной концентрации ионов хрома и фракционного состава угля. Установлено, что при использовании АУ для обработки стоков, содержащих ионы 6-ти валентного хрома, очистка происходит за счет того, что активированный уголь является основным сорбентом, способным обменивать свои гидроксильные группы на ионы $Cr_2O_7^{2-}$ и SO_4^{2-}





Таким образом в процессе обработки достигается требуемая степень очистки сточных вод от ионов хрома и снижение солесодержания ,для использования очищенных стоков в оборотной системе водоснабжения завода.

Список литературы

1. Иванюшин Г.И. Методы доочистки сточных вод/ Г.И. Иванюшин, О.С. Чудофистова. М.: Стройиздат.– Изд. 2-е перераб. и доп., 1978, - с. 156.
2. Лукиных Н.А. Методы доочистки сточных вод/Н.А. Лукиных, Б.Л. Липка, В.П. Крышкин.- М.: Стройиздат, 1978,-с.
3. Мамишова С., Наронова Н.А., БелоконоваН.А.Исследование процессов адсорбции солей тяжелых металлов из водных систем на сорбентах, 2013



ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРООБРАБОТКИ ОСАДКОВ МАСЛОЭМУЛЬСИОННЫХ СТОЧНЫХ ВОД

Уарова А.Н.

научный руководитель канд. хим. наук, профессор Халтурина Т.И.
ФГАОУ ВПО ИСИ СФУ

Охрана окружающей природной среды и рациональное использование природных ресурсов приобретает в наши дни все большее значение для предотвращения загрязнения водоемов промышленными сточными водами и их осадками. В связи с разнообразием состава, свойств осадков сточных вод металлообрабатывающих предприятий необходима разработка и применение современных методов и сооружений по их обработке. Этим и определяется актуальность данной работы.

Известно применение электрообработки осадков для изменения их структуры при интенсификации процесса очистки сточных вод, содержащих эмульгированные нефтепродукты [1]. В работах [2, 3] авторами показано использование рециркуляции части нефтесодержащего осадка для очистки маслоэмульсионных стоков (МЭС). Установлено, что при рециркуляции осадка, на процесс очистки МЭС большее влияние оказывает его замасленность.

Учитывая региональные условия Сибири наиболее рациональным методом, обеспечивающим изменение свойств осадка для утилизации, является воздействие на систему «вода- замасленный осадок» электрохимической обработки [4].

Целью настоящей работы являлось изучение технологического процесса электрокоагуляционной обработки осадка для последующего его использования в качестве реагента при очистке МЭС.

Исследования проводились в электрокоагуляторе с рабочим объемом 250 мл, с алюминиевыми электродами, рабочая поверхность которых составляла 1,79 дм², а расстояние между пластинами было 10 мм.

Объектом исследования являлись реальные осадки МЭС прокатного производства ОАО «Красноярский металлургический завод» (ОАО «КраМЗ»).

Для изучения состава осадка применялись дифференциально-термический метод анализа.

Для выявления факторов, влияющих на процесс электрообработки осадка был поставлен плановый эксперимент по методу Бокса-Хантера [5]. Факторы и уровни их варьирования были выбраны на основании предварительных экспериментов. Варьируемыми параметрами, от которых наиболее зависит процесс электрокоагуляции маслосодержащего осадка, были приняты следующие: x_1 —замасленность осадка, Z , %; x_2 —удельное содержание осадка в единице объема, $\rho_{ос}$, г/дм³; x_3 —плотность тока, i , А/м²; x_4 —время контакта, t_k , мин.; x_5 —температура, T , °С. В число оценочных критериев были включены: y_1 —объем осадка, $V_{ос}$, %; y_2 —удельный расход электроэнергии, W , кВт·ч/м³; y_3 —удельный расход металла, ρ , г/м³.

После обработки экспериментальных данных были получены математические модели процесса:

- уравнение регрессии относительно объема осадка:

$$y_1 = 73,64 - 12,68 \cdot x_1 + 19,20 \cdot x_2 - 1,75 \cdot x_3 - 2,41 \cdot x_4 + 1,60 \cdot x_5 + 4,61 \cdot x_1 x_2 + 4,12 \cdot x_1 x_5 + 2,94 \cdot x_2 x_3 + 3,83 \cdot x_2 x_4 + 1,82 \cdot x_2 x_5 - 14,08 \cdot x_1^2 - 3,06 \cdot x_2^2 + 0,96 \cdot x_4^2 + 0,36 \cdot x_5^2;$$

- уравнение регрессии относительно удельного расхода электроэнергии:

$$y_2 = 8,68 + 1,37 \cdot x_1 + 5,10 \cdot x_3 + 2,36 \cdot x_4 - 3,11 \cdot x_5 + 1,07 \cdot x_1 x_5 + 0,87 \cdot x_2 x_4 + 0,99 \cdot x_3 x_4 -$$



$$-2,31x_3x_5-0,90\cdot x_4x_5-1,03\cdot x_2^2+0,62\cdot x_3^2-0,73\cdot x_4^2+0,62\cdot x_5^2;$$

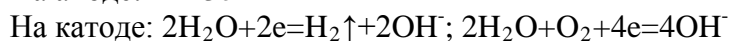
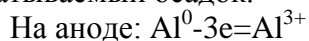
-уравнение регрессии относительно удельного расхода металла:

$$y_3=24,27+5,01\cdot x_3+7,52\cdot x_4+1,45\cdot x_5-1,01\cdot x_1x_2+2,46\cdot x_1x_3+1,43\cdot x_1x_4-1,96\cdot x_1x_5-0,83\cdot x_2x_3+1,96\cdot x_2x_5-0,5\cdot x_1^2-0,68\cdot x_3^2-0,75\cdot x_4^2-0,91\cdot x_5^2;$$

Уравнения были исследованы аналитически по критерию Стьюдента для уровня значимости $p=0,05$. Проверка адекватности их по критерию Фишера показала, что они адекватны эксперименту.

Исследования показали, что при увеличении времени контакта и плотности тока наблюдается снижение объема осадка, увеличение удельных расходов электроэнергии и металла. Увеличение удельного содержания осадка в единице объема до определенной величины (13 г/дм^3) приводит к увеличению объема, а при последующем повышении удельного содержания наблюдается некоторое снижение его. При повышении температуры происходит снижение расхода электроэнергии и увеличение объема осадка, а на удельном расходе металла это мало сказывается.

При электрокоагуляции маслосодержащего осадка с использованием алюминиевых анодов происходит их растворение и переход ионов Al^{3+} в обрабатываемый осадок.



Ионы Al^{3+} и выделяющийся H_2 способствуют перераспределению форм связи воды с частицами масла. Увеличение температуры приводит к повышению электрофоретического движения частиц, что объясняет снижение удельного расхода электроэнергии.

По уравнениям регрессии была проведена оптимизация диссоциативно-шаговым методом. При ранжировании значений параметров выхода y_1 , y_2 , y_3 , были получены графические зависимости- диаграммы, позволяющие определить области совместной оптимальности по объему осадка, удельному расходу электроэнергии и удельному расходу металла. Для определения рациональных режимов процесса электрообработки маслосодержащего осадка, были сделаны расчеты в программе MATLAB для построения диаграмм в виде графиков линий уровня, представленных на рис. 1 (а, б, в, г).

Как видно из регулировочных диаграмм область совместной оптимальности в зависимости от замасленности осадка (рис. 1 а, б) смещается в сторону большего значения времени контакта при меньшей плотности тока. Увеличение удельного содержания осадка в единице объема, смещает область совместной оптимальности в сторону большего времени контакта при меньших значениях плотности тока (рис. 1 в, г).

Регулировочные диаграммы позволяют автоматизировать процесс электрообработки и добиться существенной экономии электроэнергии и материала электродов.

Для сравнения состава осадков до и после электрокоагуляционной обработки был выполнен дифференциально-термический анализ, который проводился на приборе STA 449F1 немецкой фирмы NETZSCH, в диапазоне: 30/200 К/мин/1000, в режиме ДСК-ТГ, где ДСК- дифференциальная сканирующая калориметрия, ТГ- кривая изменения массы, %.

С помощью термогравиметрического метода (ТГ) измеряются изменения массы в зависимости от температуры или времени при определенных и контролируемых условиях. Наряду с дифференциальной сканирующей калориметрией (ДСК) термогравиметрия является признанным методом для анализа веществ. Термограммы осадков представлены на рис. 2, 3.



На кривой ДСК (рис. 2) наблюдается 3 эндоэффекта: из них 2 эндоэффекта связаны с дегидратацией при $t=110,4\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $t=381,5\text{ }^{\circ}\text{C}$, а при $t=735,9\text{ }^{\circ}\text{C}$ происходит разложение CaCO_3 . Экзоэффекты при $t=325,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ объясняют полиморфным превращением оксигидратных форм алюминия, а сдвоенный эффект при $t=480,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $t=656,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ связан с выгоранием масел. Остаточная масса осадка составляет 40,32 %.

На кривой (рис.3) ДСК наблюдается также 3 эндоэффекта, 2 их которых связаны с удалением воды при $t=111,6\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $t=333,0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Эндоэффект при $t=767,6\text{ }^{\circ}\text{C}$ - характерен для разложения кальцита CaCO_3 .

Термоэффекты при $t=297,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $t=361,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ - указывают на наличие в осадке гиббсита $\gamma\text{-Al(OH)}_3$. Термоэффекты при $t=311,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $t=415,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ объясняются полиморфными превращениями оксигидратных форм алюминия, при $t=511,4\text{ }^{\circ}\text{C}$ и до $t=700,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ наблюдается выгорание органики, при этом масса осадка уменьшается на 15,69%. Остаточная масса осадка составляет 51,61%.

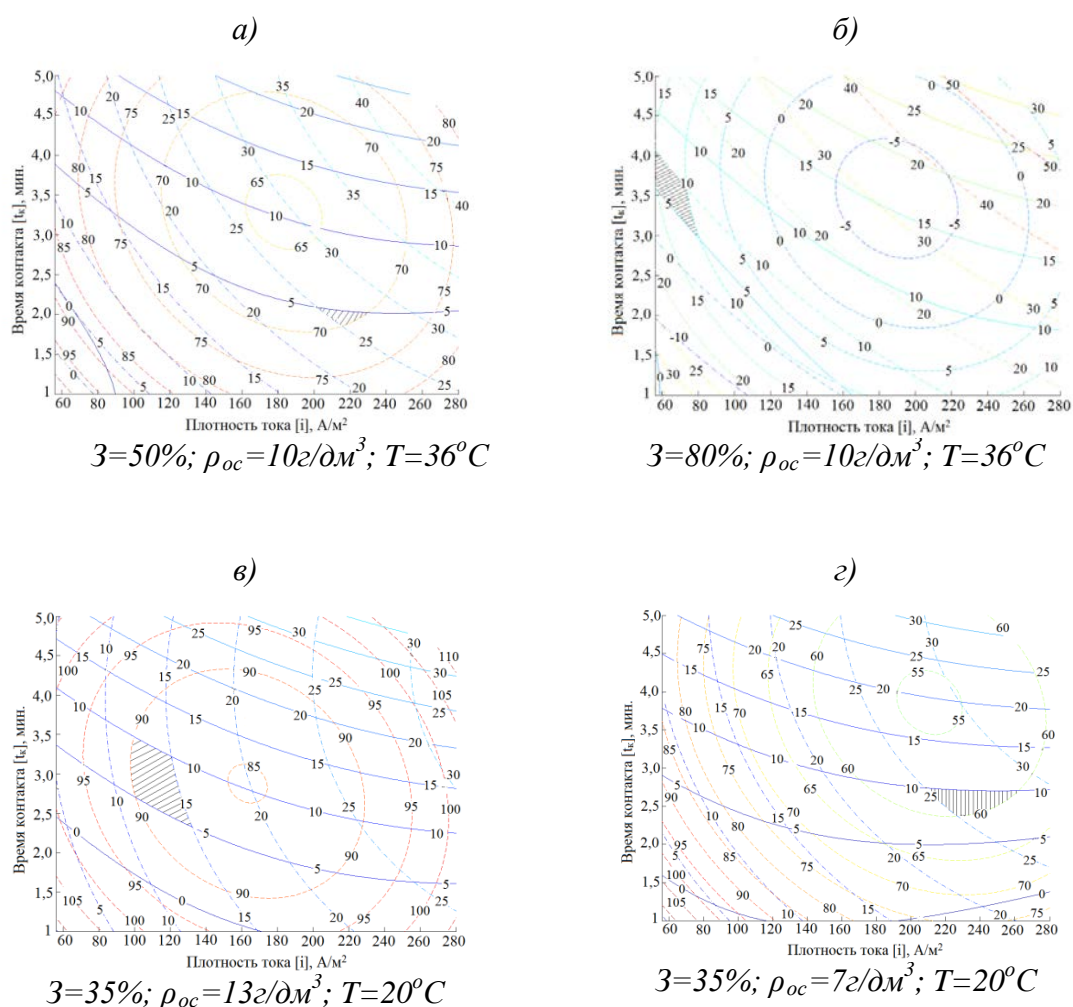


Рис. 1 Регулировочные диаграммы процесса электрообработки маслосодержащего осадка

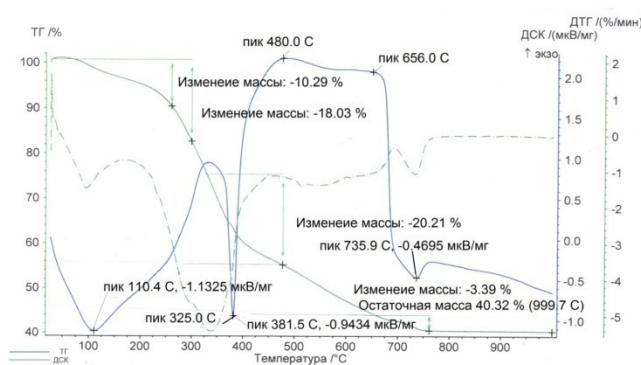


Рис.2. Термограмма исходного маслоэмульсионного осадка

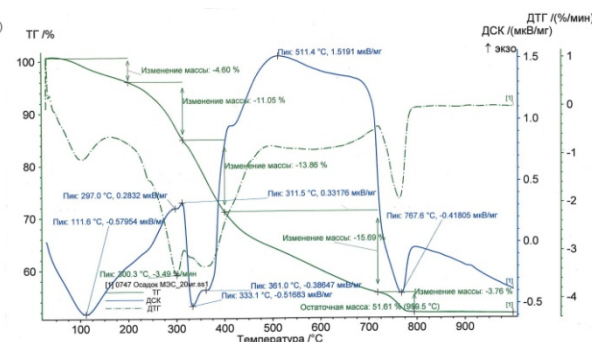


Рис.3. Термограмма осадка после обработки электрокоагуляцией

При сравнении термограмм (рис.2, 3) видно, отличие образцов осадков по ширине пиков и значениям максимальной температуры, что указывает на различие осадков по свойствам и составу. Осадок после электрообработки обладает меньшей замасленностью и большим содержанием минеральной части, то есть гидроксида алюминия, что позволяет его использовать в качестве реагента для очистки маслоэмульсионных сточных вод.

Таким образом, экспериментальные исследования позволили определить оптимальные режимы процесса электрокоагуляционной обработки осадков маслоэмульсионных сточных вод, обеспечивающей изменение их состава и свойств, для разработки технологии последующей утилизации.

Список литературы

1. Бабкин В.Л., Сердобольский Е.Н., Анисимова М.И.АС.СССР 783244 МКЛЗСО2F11/00 способ обработки электрообработки осадков сточных вод. Оpubл.30.11.80, Бюл.№44.
2. Чурбакова О.В., Халтурина Т.И. Интенсификация обработки и утилизации маслосодержащего осадка // Изв.вузов.строительств.-2001, №9-10, с.94-97.
3. Халтурина Т.И., Уарова А.Н., Чурбакова О.В. Исследования возможности рециркуляции осадка для интенсификации процесса очистки вод, содержащих эмульгированные нефтепродукты.// Вестник ИрГТУ, 2014, №1, с.91-96.
4. Чурбакова О.В. Обработки и утилизация осадков сточных вод металлообрабатывающих предприятий // Автореферат диссертации на соиск. уч. степени к.т.н., г.Новосибирск, 2001 г., 22 с.
5. Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии.-М: Высш.шк.1976, с.99-114.

БИОТЕСТИРОВАНИЕ КАЧЕСТВА ХОЛОДНОЙ ВОДЫ ЦЕНТРАЛИЗОВАННОГО ВОДОСНАБЖЕНИЯ ДО И ПОСЛЕ ДОПОЛНИТЕЛЬНОЙ ОЧИСТКИ

Шемелева В.В.,

научные руководители д-р биол. наук Заворуева Е.Н.,

д-р биол. наук Заворуев В.В.

Сибирский федеральный университет

В Государственном докладе «О состоянии санитарно-эпидемиологического благополучия населения в Красноярском крае в 2013 году» дана оценка качества питьевой воды, подаваемой населению Красноярского края централизованными системами водоснабжения. По результатам исследований удельный вес неудовлетворительных проб в 2013 г. составил по санитарно-химическим показателям 22,2 %, а по микробиологическим – 3,8 %. В Красноярске в 2013 году эти показатели составили 6,9 % и 3,6 % соответственно.

Контроль качества воды в водопроводах Красноярска ведется по 58 химическим соединениям и не охватывает весь спектр загрязняющих веществ [1]. Массовое аналитическое определение всех примесей в воде является трудоемкой и дорогостоящей процедурой. Однако такой анализ можно осуществить с помощью биотестирования. БиOLUMИнесцентный анализ, основанный на применении двух бактериальных тестовых систем, позволяет получить ответ через один час и с высокой вероятностью выявить наличие токсических веществ [2]. В результате биотестирования, проведенного в Красноярске в течение 2008-2009 гг., было установлено, что в водопроводных магистралях питьевая вода загрязняется посторонними веществами, и по критериям определения токсичности, в большинстве случаев она не может быть отнесена к категории чистой [3]. В связи с этим было решено проверить эффективность очистки воды с помощью бытовых фильтров.

Цель данной работы состояла в определении эффективности дополнительной очистки водопроводной воды с помощью фильтров фирмы АКВАФОР (фильтрующий модуль В100-15) и фирмы BRITA (картридж Maxtra)

В исследованиях по определению токсичности воды использовали два биотеста. Один из них изготовлен из светящихся бактерий вида *Photobacterium phosphoreum* (Р.р.), а другой – биотест В17 677F – создан на основе генетически модифицированного штамма *Escherichia coli* Z905 (Е.с.), в который с помощью плазмиды РНL1 встроен lux ген из *Photobacterium leiognathi*.

Для оценки действия анализируемых проб на люминесценцию бактерий используется бактериальный индекс (БИ), который определяется по формуле

$$\text{БИ} = (I_0 / I_K) \cdot 100\%,$$

где I_0 – интенсивность свечения анализируемой пробы, I_K – интенсивность люминесценции в контроле. Во всех измерениях контролем служил один и тот же образец воды. Он был приготовлен в конце февраля 2014 г. из дистиллированной воды и хранился в стерильных условиях. О токсичности анализируемой пробы судили по величине БИ. Проба считалась токсичной, если среднее значение БИ, хотя бы для одного из двух биотестов, было больше или меньше контроля на 20 % [2, 3].

Пробы отбирали во всех районах Красноярска в марте и апреле 2014 года (до начала и во время интенсивного снеготаяния). Для биотестирования использовали воду, взятую из крана без предварительного слива и после пятнадцатиминутного слива. Затем каждый из этих образцов воды пропускали через фильтрующий модуль В100-15 и



картридж Maxtra. Результаты биолюминесцентного анализа воды, взятой в Октябрьском и Ленинском районе, представлены в табл. 1–8.

Таблица 1. Значения БИ и качество воды, взятой 13.03.14 в доме, расположенном по адресу Киренского 67

Проба	Картридж	БИ (Ph.ph.)	БИ (Е.с.)	Качество воды
Вода без слива	Нет	63,8	64,6	Токсичная
	Maxtra	140,6	104,8	Токсичная
	D100-15	128,0	105,6	Токсичная
Слив воды 15 минут	Нет	50,8	99,6	Токсичная
	Maxtra	132,2	129,9	Токсичная
	D100-15	108,8	116,8	Нормальная

Таблица 2. Значения БИ и качество воды, взятой 24.03.14 в доме, расположенном по адресу Киренского 67

Проба	Картридж	БИ (Ph.ph.)	БИ (Е.с.)	Качество воды
Вода без слива	Нет	33,0	56,9	Токсичная
	Maxtra	148,0	146,7	Токсичная
	D100-15	129,7	145,0	Токсичная
Слив воды 15 минут	Нет	226,4	221,6	Токсичная
	Maxtra	222,6	303,8	Токсичная
	D100-15	170,6	259,2	Токсичная

Таблица 3. Значения БИ и качество воды, взятой 02.04.14 в доме, расположенном по адресу Киренского 67

Проба	Картридж	БИ (Ph.ph.)	БИ (Е.с.)	Качество воды
Вода без слива	Нет	82,6	79,2	Токсичная
	Maxtra	201,1	158,2	Токсичная
	D100-15	176,4	132,3	Токсичная
Слив воды 15 минут	Нет	193,5	193,4	Токсичная
	Maxtra	222,4	202,1	Токсичная
	D100-15	180,6	144,7	Токсичная

Таблица 4. Значения БИ и качество воды, взятой 28.04.14 в доме, расположенном по адресу Киренского 67

Проба	Картридж	БИ (Ph.ph.)	БИ (Е.с.)	Качество воды
Вода без слива	Нет	216,1	72,8	Токсичная
	Maxtra	333,0	113,0	Токсичная
	D100-15	324,9	117,6	Токсичная
Слив воды 15 минут	Нет	244,7	100,8	Токсичная
	Maxtra	344,4	108,0	Токсичная
	D100-15	285,5	111,6	Токсичная



Таблица 5. Значения БИ и качество воды, взятой 13.03.14 в доме, расположенном по адресу Крайняя 2

Проба	Картридж	БИ (Ph.ph.)	БИ (Е.с.)	Качество воды
Вода без слива	Нет	132,7	115,8	Токсичная
	Maxtra	148,7	114,1	Токсичная
	D100-15	142,7	108,5	Токсичная
Слив воды 15 минут	Нет	154,1	110,6	Токсичная
	Maxtra	158,7	117,5	Токсичная
	D100-15	129,1	115,7	Токсичная

Таблица 6. Значения БИ и качество воды, взятой 24.03.14 в доме, расположенном по адресу Крайняя 2

Проба	Картридж	БИ (Ph.ph.)	БИ (Е.с.)	Качество воды
Вода без слива	Нет	123,4	101,0	Токсичная
	Maxtra	190,6	158,5	Токсичная
	D100-15	165,4	150,9	Токсичная
Слив воды 15 минут	Нет	82,9	102,6	Нормальная
	Maxtra	192,4	151,3	Токсичная
	D100-15	106,9	108,1	Нормальная

Таблица 7. Значения БИ и качество воды, взятой 02.04.14 в доме, расположенном по адресу Крайняя 2

Проба	Картридж	БИ (Ph.ph.)	БИ (Е.с.)	Качество воды
Вода без слива	Нет	169,0	170,3	Токсичная
	Maxtra	231,4	218,5	Токсичная
	D100-15	214,5	192,6	Токсичная
Слив воды 15 минут	Нет	120,7	116,3	Токсичная
	Maxtra	212,3	173,8	Токсичная
	D100-15	125,7	148,2	Токсичная

Таблица 8. Значения БИ и качество воды, взятой 28.04.14 в доме, расположенном по адресу Крайняя 2

Проба	Картридж	БИ (Ph.ph.)	БИ (Е.с.)	Качество воды
Вода без слива	Нет	291,0	117,3	Токсичная
	Maxtra	418,3	133,3	Токсичная
	D100-15	405,6	126,2	Токсичная
Слив воды 15 минут	Нет	252,3	94,2	Токсичная
	Maxtra	394,0	125,6	Токсичная
	D100-15	329,1	113,4	Токсичная

Интерпретация результатов биOLUMИнесцентного анализа.

В марте около 25 % проб воды централизованного водоснабжения не обладали токсическим эффектом, и эта величина хорошо согласуется с ранее полученными данными [3]. Дополнительная очистка воды приводила или к улучшению качества воды, или к ухудшению, или свойства воды не менялись.



При тестировании картриджа Maxtra было получено около 7 % нетоксичной воды, которая бралась из крана без предварительного слива. Если же вода предварительно сливалась 15 мин., а затем пропусклась через картридж Maxtra, то не было зафиксировано ни одного случая нетоксичной воды, прошедшей дополнительную очистку (100 % токсичных проб).

Тестирование фильтрующего модуля В100-15 показало, что чистая вода, которая бралась без предварительного слива, может быть получена в 7 % случаев, а после 15 минут слива – в 64 %.

В апреле все пробы воды, взятой из водопроводной сети Красноярска, характеризовались как токсические (табл. 3, 4, 7, 8). Дополнительная очистка такой воды с помощью картриджа Maxtra или фильтрующего модуля В100-15 не снимала токсический эффект примесей, содержащихся в воде. В большинстве случаев после дополнительной очистки величины БИ возрастали по сравнению с контролем. Это свидетельствует о том, что фильтрация меняет свойства воды. При этом, вероятно, одни токсические вещества, например, тяжелые металлы, задерживаются фильтром, а другие (органические примеси) – нет. В пользу такого предположения свидетельствует три факта. Первый – величины БИ дистиллированной воды до и после фильтрации имеют одинаковые значения. Второй – после пятнадцатиминутного слива чистая водопроводная вода практически не изменяет свойств после фильтрации с помощью фильтрующего модуля В100-15 (табл. 6). Третий – в проспектах к бытовым фильтрам указано, что они эффективно сорбируют тяжелые металлы, а про органические примеси ни какой информации нет.

Тестирование бытовых фильтров показало, что они обладают разной способностью задерживать посторонние примеси, содержащиеся в воде централизованного водоснабжения. Следует отметить, что в связи со снеготаянием в марте и апреле наблюдается интенсивное загрязнение водопроводной и поверхностной воды в водоемах и водотоках.

С помощью картриджей Maxtra, производимых немецкой фирмой BRITA, было получено 1,8 % проб чистой воды. По сравнению с импортными устройствами, фильтрующие модули В100-15 Российской фирмы АКВАФОР, лучше очищали воду – 10,7 %. Если же рассматривать результаты тестирования водопроводной воды, взятой для тестирования после её пятнадцатиминутного слива, то разница в очищающей способности сравниваемых фильтров окажется более значительной: картридж фирмы BRITA – 0 % чистой воды, модуль фирмы АКВА-ФОР – 17,9 %.

Список литературы

1. Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы СанПиН 2.1.4.1074-01 "Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества".
2. Заворуев, В.В. Экспрессные люминесцентные методы анализа экологического состояния водных экосистем. Исследования эколого-географических проблем природопользования для обеспечения территориальной организации и устойчивости развития нефтегазовых регионов России / В.В. Заворуев, А.М. Кузнецов. – Нижневартовск: Приобье, 2000. – С. 205–209.



**ОБЕСФТОРИВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО СТОКА,
ОБРАЗУЮЩЕГОСЯ НА ТЕРРИТОРИИ ПРЕДПРИЯТИЙ
ПО ПРОИЗВОДСТВУ АЛЮМИНИЯ**

Широкова К.И.,

научный руководитель канд. техн. наук Приймак Л. В.

Сибирский федеральный университет

Предприятия по производству алюминия являются одними из основных техногенных источников поступления в окружающую среду фторсодержащих отходов, утилизация и переработка которых является актуальной экологической проблемой. Известно, что только в России на предприятиях алюминиевой промышленности количество отходов фтористых соединений составляет около 80 тысяч тонн в год [1].

Помимо отходов, образующихся в процессе реализации основного производства, на предприятиях существует ряд инженерных задач, связанных с организацией сбора и очистки поверхностного стока с территории предприятий.

Поверхностный сток, образующийся на территории алюминиевых заводов и криолитовых предприятий, содержит фтористые соединения в результате контакта атмосферных осадков с фторсодержащими выбросами. В выбросах содержатся преимущественно фтористый водород HF, тетрафторид углерода CF₄, гексафторэтан C₂F₆ и тетрафторид кремния SiF₄. Кроме того, особенностью техногенных выбросов алюминиевого производства является наличие в них мелкодисперсной пыли, содержащей соединения фтора.

Количество фторсодержащих выбросов варьирует в зависимости от типа и производственной мощности предприятия, технологии, величины и высоты источника выбросов, метеорологических условий и топографии местности. Эти же факторы влияют и на концентрацию фтористых соединений в поверхностном стоке. Кроме того количественный химический состав стока зависит также и от объёма образующихся поверхностных сточных вод, который в свою очередь определяется сезоном года и количеством атмосферных осадков, выпавших в данный период.

Поверхностный сток, образующийся на территории предприятий по производству алюминия, вследствие его химического состава не может отводиться в городскую ливневую сеть, и тем более в водный объект, без необходимой степени очистки, обусловленной требованиями на сброс.

В настоящее время на многих предприятиях по производству алюминия отсутствуют схемы очистки фторсодержащего ливневого стока или имеющиеся технологии не позволяют обеспечивать требуемую степень обезфторивания.

На большинстве действующих промпредприятий данной отрасли, мероприятия по утилизации фторсодержащего поверхностного стока сводятся к сбору и отведению его в шламонакопитель (шламовое поле). Однако подобные сооружения, существующие в окрестностях алюминиевых заводов и являющиеся, по сути, всего лишь накопителями, не способствуют очистке, тем более в отношении фтористых соединений; более того, они оказывают негативное влияние на окружающую среду, что создаёт ряд серьёзных экологических проблем.

Таким образом, для предприятий по производству алюминия, разработка эффективных методов и схем очистки поверхностных сточных вод от фтора является актуальной задачей.

Обезфторивание сточных вод является сложным в технологическом и, соответственно, в конструктивном исполнении процессом.



При изучении исходных и технологических условий выявлено, что выбор оптимальной схемы очистки поверхностного стока от соединений фтора определяется следующими факторами.

- 1) водобалансовой схемой промышленного предприятия;
- 2) исходным составом фторсодержащего поверхностного стока;
- 3) требованиями к остаточному содержанию фтора, зависящего от условий сброса стока;
- 4) расходом стока;
- 5) реагентами, материалами и ресурсами, применяемыми в схеме.

При реализации известных и традиционных методов и схем обесфторивания сточных вод можно выделить следующие основные трудности:

- глубокое извлечение фтора (до норм ПДК для водоёмов рыбохозяйственного назначения равной 0,75 г/л) требует значительных материальных затрат на осуществление схемы, что приводит к высокой себестоимости очистки;
- применение некоторые из методов извлечения фтора ограничено для больших объёмов сточных вод, либо они не обеспечивают необходимой эффективности очистки;
- образование фторсодержащего осадка, требует введения в схему очистки дополнительных специальных сооружений для его хранения.

Одно из основных исходных условий, от которого зависит необходимая глубина обесфторивания, а значит, и состав очистных сооружений, – это место сброса, которое определяется согласно водобалансовой схемы промышленного предприятия.

Возможные варианты места отведения поверхностного стока следующие:

- 1) сброс поверхностного стока, в водный объект; предполагает высокий эффект обесфторивания, обеспечивающий остаточные концентрации фтора на уровне норм допустимого сброса;
- 2) водоотведение в городскую ливневую сеть (при наличии городских очистных сооружений ливневого стока); регламентируется требованиями эксплуатационной организации, которые зависят от допустимых концентраций фтора в ливневом стоке предприятия при подключении в городскую сеть;
- 3) возврат в цикл оборотной водосточной схемы промышленного предприятия, предполагающей возможность повторного использования сточных вод; степень очистки ливневого стока определяется условиями её использования применительно к конкретным производственным целям.

Расход стока, включённый в водобалансовую схему промпредприятия, также является важным фактором, влияющим на выбор схемы обесфторивания. Значительное количество поверхностных сточных вод, содержащих соединения фтора ограничивает применение ионообменных и электрохимических методов обесфторивания, поскольку средства на их реализацию делает схему очистки сверхдорогостоящей.

Исходя из исходных и технологических условий, апробированные методы обесфторивания сточных вод можно классифицировать по следующим категориям:

- по степени очистки – на методы *предварительной очистки*, рекомендуемые при исходных концентрациях фтора от 30 до 50 мг/л и выше, и методы *глубокой очистки* (доочистки) при исходных концентрациях фторид-ионов менее 15-20 мг/л;
- по природе физико-химических процессов – на сорбционные и ионообменные;
- по конструктивно-технологическому аппаратному исполнению – на сооружения, в которых контакт с реагентами осуществляется в объеме сточной воды (отстойники и осветлители) и аппараты реализующие процесс обесфторивания за счёт фильтрования в слое зернистого (ионообменного) материала (фильтры, контактные осветлители и ионообменные колонны).



Изучение и анализ информации по данной проблеме показал, что систематизированных рекомендаций по выбору схем обесфторивания для конкретного состава сточных вод нет, а разработка экономически эффективной схемы очистки стоков от ионов фтора требует многочисленных экспериментальных исследований.

Исследования и разработки, проводимые ранее на кафедре «Инженерные системы зданий и сооружений» в Инженерно-строительном институте Сибирского федерального университета показали, что для обесфторивания растворов с высоким содержанием ионов фтора более эффективным является реагентно-сорбционный метод.

Реагентно-сорбционный метод основан на гидролизе алюмосодержащего реагента (АСР) с образованием гидроксида алюминия, который служит сорбционной основой для алюмофторидного комплекса (АФК).

С целью отработки технологических режимов, установления эффективности обесфторивания реагентно-сорбционным методом очистки поверхностного стока проведена серия пробных опытных экспериментов, в результате которых было установлено, что эффект реагентно-сорбционного метода обесфторивания водных растворов в большей степени зависит от протекания процессов сорбции, эффективность которых обусловлена составом образованной сорбционной системы.

Наибольшая эффективность сорбции АФК достигается за счёт формирования более устойчивого сорбционного комплекса с насыщенным, концентрированным мономолекулярным слоем, что обеспечивается вследствие дозирования оптимального количества АСР, установленного в результате исследований. При этом на поверхности гидроксида алюминия происходит более равномерное распределение АФК, приводящее к уменьшению свободной поверхностной энергии и концентрированию алюмофторидных комплексов в процессе адсорбции.

Процессы образования АФК и его сорбция зависят от многих факторов, основные из которых: присутствие в обрабатываемой сточной воде примесей, препятствующих или существенно снижающих эффективность извлечения фторидов; величина рН, устанавливаемая при проведении физико-химических процессов, а также количество АСР, необходимое для достижения требуемой степени обесфторивания, и кратность его введения.

Задачей исследований являлось определение степени обесфторивания поверхностного стока при данном химическом составе и установление влияния присутствующих в обрабатываемой сточной воде примесей.

Концентрация ионов фтора (по интенсивности окраски раствора при длине волны 600 ± 10 нм) определялась фотометрическим методом, основанном на способности фторид-иона образовывать растворимый в воде тройной комплекс сиренево-синего цвета, в состав которого входит лантан, ализарин-комплексон и фторид.

Исследования по очистке поверхностного стока от фтора проводились при комнатной температуре в лабораторных условиях на модельных и реальных стоках. Реальные образцы проб стока были отобраны с водонепроницаемой асфальтированной поверхности в окрестностях Красноярского алюминиевого завода в момент выпадения атмосферных осадков в виде дождя.

Определялась концентрация ионов фтора, присутствующая в пробах, отобранных в разных точках. Максимальное содержание фтора в реальных пробах, отобранных в конкретный период, составило 15,7 мг/л.

Количество и режимы дозирования АСР подобраны исходя из исследований гидролитической устойчивости АФК [2]. В качестве реагента использовался сульфат алюминия, режим дозирования – дробный, в соотношении 2-4 моль Al/моль F. Сорбция АФК гидроксидом алюминия при заданных параметрах обработки позволила достичь эффекта обесфторивания на уровне остаточных концентраций фтора, равных 2-2,5 мг/л.



Следовательно, для достижения более глубокой степени обесфторивания поверхностного стока требуется стадия доочистки.

На этапе доочистки предложено использование гидроксидного осадка, образовавшегося при проведении реагентно-сорбционной обработки, который высушивался и прокаливался при температуре 300-600 °С.

Изучение состава и структуры дегидратированного осадка, полученного в результате спекания, показало наличие в осадке оксида алюминия. Содержание растворимых соединений фтора в результате отмывки осадка не установлено, что может быть объяснено тем, что при расплавлении, фтористые соединения подвергаются деструкции с образованием новых устойчивых и нерастворимых соединений.

Таким образом, наличие в осадке оксида алюминия активированного температурным воздействием, даёт основание использовать его в качестве сорбционного материала на этапе доочистки фторсодержащего поверхностного стока.

При проведении экспериментальной части исследований осадок, содержащий активированный оксид алюминия, вводился в сухом виде в раствор сточной воды с добавлением флокулянта. Количество оксида алюминия (доза) рассчитывалась исходя из исходной концентрации фтора в стоке. После добавления реагентов раствор перемешивался механической мешалкой в течение 30 мин.

В результате проведённых экспериментов установлено, что полученный осадок, содержащий активированный оксид алюминия обладает повышенной адсорбционной способностью к фтор-иону. Остаточная концентрация ионов фтора при расходе осадка около 8 г на 1 г извлекаемого фтора составила 0,4-0,6 мг/л.

Выводы:

1. Проведение реагентно-сорбционной обработки фторсодержащего поверхностного стока, образующегося на территории предприятий по производству алюминия, может быть лишь предварительным этапом очистки, т.к. не позволяет получить глубокой степени обесфторивания.

2. Доочистка поверхностного стока возможна при использовании осадка, содержащего активированный оксид алюминия, полученного в результате температурной обработки гидроксида алюминия, образующегося на первой ступени очистки, при проведении реагентно-сорбционной обработки.

3. Применение способа модификации осадка гидроксида алюминия и использование его в схеме очистки поверхностного стока значительно сокращает эксплуатационные затраты и энергетические ресурсы при её реализации.

Библиографический список

1. Истомин, С. И. Переработка отходов алюминиевого производства / С. П. Истомин, Б. П. Куликов. – 2-е изд. – Красноярск, 2004. – 480 с.

2. Приймак, Л. В. Совершенствование технологии обесфторивания подземных вод хозяйственно-питьевого назначения: диссертация ... кандидата технических наук: 05.23.04 / Приймак Л. В.; [Место защиты: Иркут. гос. техн. ун-т]. – Красноярск, 2012. – 142 с.: ил.



ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ГАЛЬВАНОКОАГУЛЯЦИИ СТОЧНЫХ ВОД, СОДЕРЖАЩИХ ЭМУЛЬГИРОВАННЫЕ НЕФТЕПРОДУКТЫ

Широкова Ю.И.

научный руководитель канд. хим. наук, профессор Халтурина Т.И.

ФГАОУ ВПО СФУ ИСИ

Для улучшения состояния природной среды необходима разработка технологических процессов, обеспечивающих глубокую очистку сточных вод при использовании отходов производства.

Наиболее перспективным, современным способом обработки сточных вод, содержащих эмульгированные нефтепродукты, является гальванокоагуляция.

Цель работы – изучить технологический процесс гальванокоагуляции сточных вод, содержащих эмульгированные нефтепродукты для определения оптимальных режимов обработки. Для исследований в качестве активной загрузки использовали Al–АУ.

Планирование эксперимента по методу Бокса – Хантера при изучении технологического процесса гальванокоагуляционной обработки сточных вод, содержащих эмульгированные нефтепродукты, позволило получить математические модели, для выявления значимости факторов и степени их взаимодействия.

После обработки экспериментальных данных были получены уравнения регрессии в безразмерном масштабе:

- для остаточной концентрации нефтепродуктов:

$$\hat{Y}_1 = 2,490 + 5,092X_1 - 0,163X_3 + 0,428X_2X_3 + 2,877X_1^2 + 0,401X_2^2 + 0,479X_3^2$$

- для остаточного объема осадка:

$$\hat{Y}_2 = 5,233 + 1,771X_1 + 0,366X_3 + 0,625X_1X_3 + 0,625X_2X_3 + 1,211X_2^2 + 0,329X_3^2$$

где X_1 – исходная концентрация нефтепродуктов в стоках, мг/дм³; X_2 – рН_{исх}; X_3 – время контакта, мин.

Оценочными критериями являлись:

Y_1 – остаточная концентрация нефтепродуктов, мг/дм³; Y_2 – объем осадка, %

Анализ уравнений регрессии показал, что эффективность очистки, так же как и объем осадка, в большей степени зависят от исходной концентрации нефтепродуктов и времени контакта, в меньшей от величины рН.

Уравнения регрессии были переведены в натуральный масштаб для построения графических зависимостей, которые имеют вид:

- для остаточной концентрации нефтепродуктов:

$$Y_1 = 0,00003Z_1^2 + 1,604Z_2^2 + 0,019Z_3^2 - 0,028Z_1 - 9,090Z_2 - 0,810Z_3 + 0,171Z_2Z_3 + 20,938$$

- для остаточного объема осадка:

$$Y_2 = 4,844Z_2^2 + 0,013Z_3^2 + 0,002Z_1 - 24,782Z_2 - 1,057Z_3 + 0,00042Z_1Z_3 + 0,25Z_2Z_3 + 35,977$$



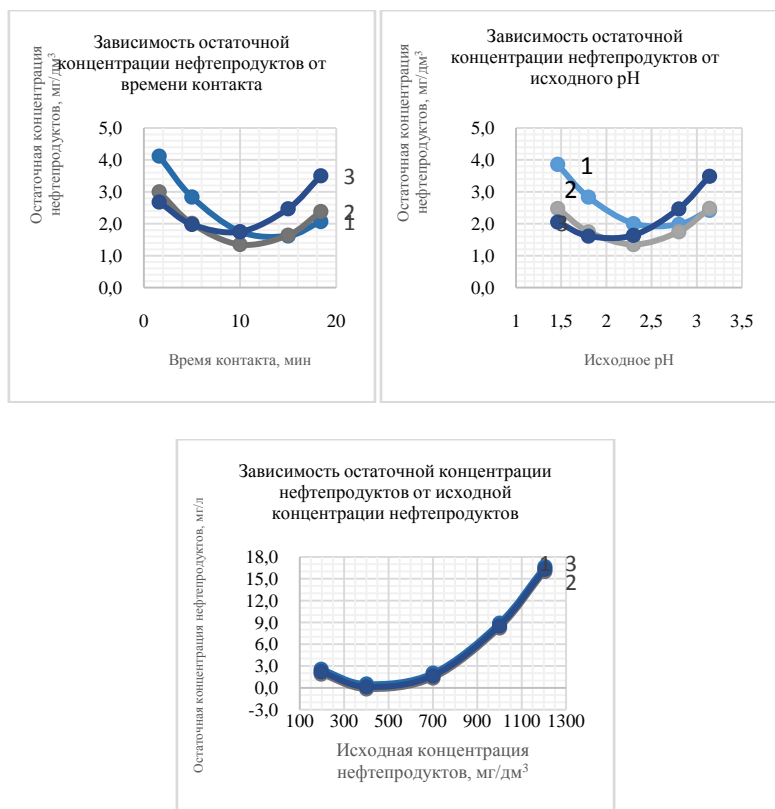


Рисунок 1. Зависимости остаточной концентрации нефтепродуктов от варьируемых параметров

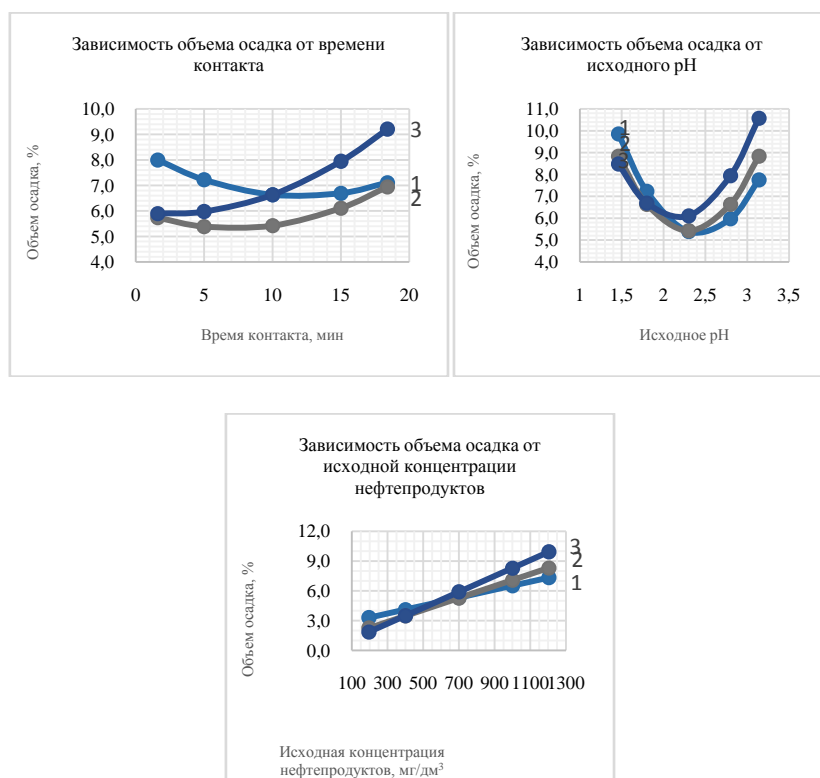


Рисунок 2. Зависимости объема осадка от варьируемых параметров



Как видно, графические зависимости в основном имеют нелинейный характер, что позволяет определять оптимальные режимы обработки.

По уравнениям регрессии была проведена оптимизация диссоциативно-шаговым методом и были получены следующие регулировочные диаграммы:

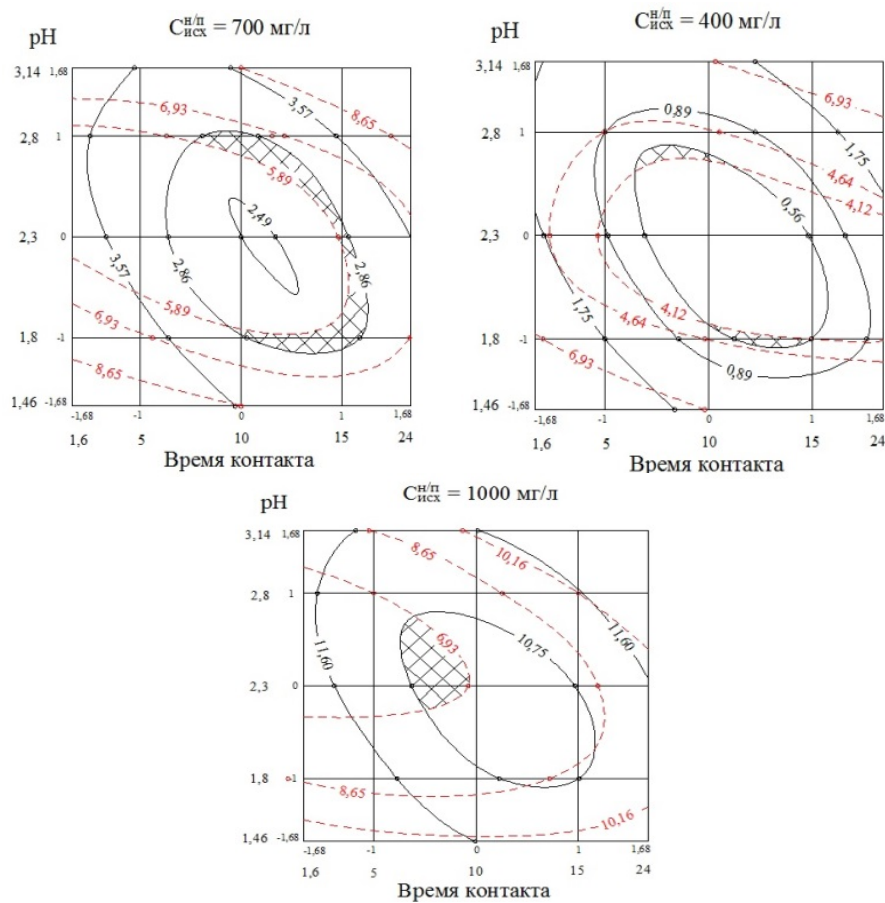


Рисунок 3. Регулировочные диаграммы процесса гальванокоагуляционной очистки нефтесодержащих сточных вод

Оптимизация позволила получить диаграммы с помощью которых можно регулировать процесс гальванокоагуляционной очистки сточных вод, содержащих эмульгированные нефтепродукты, для последующей автоматизации.

Список литературы

1. Урецкий Е.А. Ресурсосберегающие технологии в водном хозяйстве промышленных предприятий/ Монография, Брест.из-во, 2007, –396 с.
2. Халтурина Т.И., Руденко Т.М. Исследование процесса гальванокоагуляционной обработки нефтесодержащих сточных вод/ Изв. вузов.строительство. – 2008. – №7. – 68–71 с.