

ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ

УДК 628.337

Т.И. Халтурина, О.В. Чурбакова

К ВОПРОСУ ЭЛЕКТРОКОАГУЛЯЦИОННОЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД, СОДЕРЖАЩИХ ЭМУЛЬГИРОВАННЫЕ НЕФТЕПРОДУКТЫ

Т.И. Khalturina, O.V. Churbakova

TO THE QUESTION OF ELECTROCOAGULATION PURIFICATION OF WASTEWATER CONTAINING EMULSIFIED OIL

Халтурина Т.И. – канд. хим. наук, проф. каф. инженерных систем зданий и сооружений Инженерно-строительного института Сибирского федерального университета, г. Красноярск. E-mail: thal1965@ya.ru

Чурбакова О.В. – канд. техн. наук, доц. каф. инженерной экологии и безопасности жизнедеятельности Политехнического института Сибирского федерального университета, г. Красноярск. E-mail: ochurbacova@mail.ru

Khalturina T.I. – Cand. Chem. Sci., Prof., Chair of Engineering Systems of Buildings and Constructions, Construction Institute, Siberian Federal University, Krasnoyarsk. E-mail: thal1965@ya.ru

Churbakova O.V. – Cand. Tech. Sci., Assoc. Prof., Chair of Engineering Ecology and Life Safety, Polytechnical Institute, Siberian Federal University, Krasnoyarsk. E-mail: ochurbacova@mail.ru

Представлены результаты исследований процесса электрокоагуляции при использовании асимметричного тока сточных вод, содержащих эмульгированные нефтепродукты, которые образуются на предприятиях тракторного и сельскохозяйственного машиностроения. Для выявления факторов, влияющих на процесс электрообработки и получения математических моделей, изучение технологического процесса очистки нефтесодержащих сточных вод проводилось с помощью планирования эксперимента по методу Бокса-Хантера. Установлено, что использование асимметричного тока способствует эффективному растворению анода за счет разрушения поляризационной масляной пленки с помощью импульса отрицательной полярности, что позволит обеспечить стабильность процесса обработки нефтесодержащих стоков при высоком эффекте очистки. Для получения графических интерпретаций в виде поверхностей и регулирования процесса электрообработки стоков с учетом технико-

экономических показателей были сделаны расчеты в программе «Scilab». Данные по изучению свойств и состава осадка, образующегося в процессе очистки, были получены с помощью дифференциально-термического анализа на приборе NETZSCH STA 449 F1 и рентгенофазового метода анализа на дифрактометре D8-ADVANCE немецкой фирмы «Bruker-AXS». Результаты экспериментальных исследований показали, что возможно использовать осадки в качестве добавки при производстве арболитовых смесей, гипсового камня, бетона, строительных растворов. Установлено, что введение добавки осадка в количестве от 2,0 до 2,5 % обеспечивает значительное снижение средней плотности (объемной массы) гипсового камня, при этом увеличивается пористость изделий и, следовательно, улучшаются их теплоизоляционные свойства. Решение актуальной задачи обработки нефтесодержащих сточных вод и утилизации осадков позволяет осуществить комплекс мероприятий по сокращению отхо-

дов предприятий тракторного и сельскохозяйственного машиностроения для предотвращения загрязнения окружающей среды.

Ключевые слова: электрокоагуляция, асимметричный ток, эмульгированные нефтепродукты, уравнения регрессии, оптимизация, осадок, термограмма, дифрактограмма.

The results of studies of electrocoagulation process using asymmetric current wastewater containing emulsified oil products, which are produced at the enterprises of tractor and agricultural machinery are given. To identify factors that influence the process of electric treatment and to obtain mathematical models, the study of the technological process of clearing oily waste water was conducted using the planning method Box-Hunter experiment. It was found out that the use of asymmetric current contributes to the effective dissolution of the anode due to the destruction of the polarization of the oil film by a pulse of negative polarity, which will ensure the stability of the process of processing of oily waste with a high cleaning effect. For graphic interpretations in the form of surfaces and the regulatory process electrotreatment drains considering technical and economic indicators, calculations have been made in the 'Scilab' program. The data on the properties and composition of the sludge produced in the purification process were obtained by differential thermal analysis instrument NETZSCH STA 449 F1 and X-ray analysis method diffractometer D8-ADVANCE, the German company «Bruker-AXS». The experimental results showed that it was possible to use precipitation as an additive in the production of wood-concrete mixtures, gypsum, concrete, mortar. The introduction of sludge additive in an amount from 2.0 to 2.5 % significantly reduced the average density (bulk density) gypsum, wherein the porosity of the product increased and consequently their insulating properties were improved. Solving urgent problems of oily waste water processing and disposal of sediments enables implementing a set of measures to reduce waste enterprises tractor and agricultural machinery for preventing environmental pollution.

Keywords: electrocoagulation, asymmetrical current, emulsified oil, regression equations, optimization, sediment, thermogram, a diffraction pattern.

Введение. На предприятиях тракторного и сельскохозяйственного машиностроения [1] в технологических процессах обработки металлов применяются смазочно-охлаждающие технологические средства (СОТС), обеспечивающие эффективную эксплуатацию металлорежущего оборудования. СОТС при смешивании с водой образуют эмульсии. В качестве основы эмульсий используются средневязкие нефтяные масла нафтенного или смешанного типа. Отработанные эмульсии образуют сточные воды, содержащие эмульгированные нефтепродукты. Анализ литературных источников и патентной документации показал, что решению проблемы очистки нефтесодержащих сточных вод посвящены многочисленные работы [2–4], однако в недостаточной мере освещены вопросы определения оптимальных режимов электрокоагуляционной обработки и утилизации образующихся осадков. Процесс очистки сточных вод электрокоагуляцией сопровождается расходом электроэнергии и металла. Известно, что на расход электроэнергии при получении генерированных в электролит ионов металла влияет форма тока [4]. Для проведения процесса эффективной очистки нефтесодержащих сточных вод в стабильном режиме был разработан способ обработки нефтесодержащих стоков асимметричным током [5]. Асимметричный переменный ток – это импульсный ток специальной формы с различными величинами амплитуд и длительности положительных и отрицательных полярностей, он может быть получен с помощью устройства, разработанного на кафедре «Инженерные системы зданий и сооружений» ИСИ ФГАОУ ВПО СФУ [6].

Цель исследования: математическое описание процесса электрокоагуляционной очистки сточных вод, содержащих эмульгированные нефтепродукты, для его оптимизации и изучение свойств образующегося осадка для последующей утилизации.

Методы и результаты исследования. Изучение технологического процесса очистки нефтесодержащих сточных вод проводилось в динамических условиях на электролизере с рабочим объемом 300 мл, с плоскими алюминиевыми электродами, рабочая поверхность которых составляла 3,66 дм², а расстояние между пластинами было 10 мм, при pH = 6,8–7. Опре-

деление концентрации нефтепродуктов проводили с использованием концентратомера КН-2. Изучение состава осадков, образующихся при электрообработке сточных вод, содержащих эмульгированные нефтепродукты, проводилось с помощью дифференциально-термического анализа на приборе NETZSCH STA 449 F. Для исследования структуры осадка был применен рентгенофазовый метод анализа на дифрактометре D8-ADVANCE немецкой фирмы «Bruker-AXS».

С целью выявления факторов, влияющих на процесс очистки нефтесодержащих сточных вод и получения математических моделей, был поставлен плановый эксперимент по методу Бокса-

Хантера. Варьируемыми параметрами, от которых наиболее зависит процесс электрообработки нефтесодержащих сточных вод, асимметричным током, были приняты следующие: x_1 – амплитуда прямого тока, А; x_2 – амплитуда обратного тока, А; x_3 – период, с; x_4 – длительность обратного тока, с; x_5 – исходная концентрация нефтепродуктов, мг/дм³; x_6 – время контакта, мин. Оценочными критериями являлись: y_1 – содержание нефтепродуктов в очищенной воде, мг/дм³; y_2 – удельный расход электроэнергии, кВт·ч/м³. Основной уровень, интервалы варьирования и границы области исследования приведены в таблице 1.

Таблица 1

Основные факторы, уровни и интервалы варьирования

Фактор	Интервал	Уровень варьирования				
		+2,378	+1	0	-1	-2,378
x_1	0,5	2,69	2	1,5	1	0,21
x_2	1,0	4,9	3,5	2,5	1,5	0,12
x_3	20	127,6	100	80	60	32,44
x_4	29	101,3	60	30	1	0
x_5	300	1426	1113	813	513	100
x_6	3	17,13	13	10	7	2,66

После обработки экспериментальных данных было получено уравнение регрессии относительно остаточной концентрации нефтепродуктов:

$$y_1 = 1,55 - 0,26x_1 - 0,102x_3 + 0,144x_4 + 0,12x_5 + 0,203x_1x_2 + 0,267x_1x_4 - 0,197x_2x_5 - 0,1x_2x_6 + 0,11x_3x_4 + 0,25x_4x_5 - 0,37x_3x_5 - 0,12x_3x_6 - 0,21x_4x_6 + 0,133x_1^2 + 0,26x_2^2 + 0,19x_6^2.$$

Уравнение регрессии относительно удельного расхода электроэнергии имеет вид

$$y_2 = 23,4 + 5,5x_1 + 12,96x_2 - 3,55x_3 + 10,8x_4 - 3,3x_5 + 6,6x_6 + 1,81x_1x_2 + 3,87x_1x_4 - 1,83x_1x_5 - 3,32x_2x_3 + 10,98x_2x_4 - 2,24x_2x_5 - 1,81x_2x_6 - 4x_3x_4 - 2,47x_3x_6 - 3,6x_4x_5 + 2,25x_4x_6 + 2,75x_2^2.$$

Из анализа уравнений регрессии следует, что при обработке асимметричным током сточных вод, содержащих эмульгированные

нефтепродукты, на их остаточную концентрацию в большей степени влияет амплитуда прямого тока, длительность обратного тока и исходная концентрация нефтепродуктов. На расход электроэнергии заметно оказывает влияние амплитуда обратного тока, его длительность, время контакта, и в меньшей степени – амплитуда прямого тока и исходная концентрация нефтепродуктов.

В результате исследований установлено, что использование асимметричного тока способствует эффективному растворению анода за счет разрушения поляризационной масляной пленки с помощью импульса отрицательной полярности, что позволит обеспечить стабильность электрохимической обработки нефтесодержащих стоков при высоком эффекте очистки.

Для определения оптимальных режимов электрообработки сточных вод, содержащих эмульгированные нефтепродукты, были сделаны расчеты в программе «Scilab». «Scilab» – система компьютерной математики, которая пред-

назначена для выполнения инженерных и научных вычислений. На рисунках 1, 2 представлены графические интерпретации в виде поверхностей для выбора оптимальных условий, позволяющие определить области совместной оптимальности по остаточной концентрации нефтепродуктов и расходу электроэнергии для регулирования процесса электрокоагуляционной обработки, при этом основным критерием оптимизации являлись минимальные значения выходных параметров.

Из графических построений следует, что при высокой концентрации эмульгированных нефтепродуктов в сточной воде ($C_{нп} = 1113 \text{ мг/дм}^3$) область совместной оптимальности находится в пределах величины соотношения по длительностям прямого и обратного тока ~ 2 , для соотношения амплитуд отрицательных и положительных импульсов (1/1,5; 1/3,5; 2/3,5). При уменьшении в обрабатываемой воде концентрации эмульгированных нефтепродуктов ($C_{нп} = 513 \text{ мг/дм}^3$) область совместной оптимальности смещается в сторону большей величины длительности положительного импульса.

Таким образом, при обработке сточных вод с различной концентрацией эмульгированных нефтепродуктов асимметричным током можно выбрать оптимальную форму тока, изменяя период, длительность обратного тока и амплитуды импульсов.

При электрокоагуляционной обработке сточных вод, содержащих эмульгированные нефтепродукты, происходит анодное растворение алюминия. В слабокислой и нейтральной среде образуется труднорастворимый гидроксид алюминия $[\text{Al}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ с сильно развитой поверхностью, обуславливающей высокую адсорбционную способность по отношению к частицам нефтепродуктов и взвешенных веществ. Количество образующегося осадка зависит от качества обрабатываемой воды и режимов электрообработки. Изучение свойств осадка, полученного при оптимальных условиях электрообработки с использованием асимметричного тока для исходных концентраций нефтепродуктов: $C_{нп} = 513; 813; 1113 \text{ мг/дм}^3$ – проводили с применением стандартных методик.

Данные по изучению свойств осадка представлены в таблице 2.

Таблица 2

Результаты исследований свойств осадка

Исходная концентрация продуктов $C_{нп}, \text{ мг/дм}^3$	Влажность, %	Зольность, %	Сухой остаток, г/дм^3	Прокаленный остаток, г/дм^3	Потери при прокаливании, г/дм^3	Замасленность, %	Плотность, г/см^3	Удельное сопротивление фильтрации, см/г
513	97,7	47,3	23,2	12,2	13,69	52,7	1,079	$386 \cdot 10^{10}$
813	98,3	33,1	16,99	5,62	11,37	66,9	1,053	$539 \cdot 10^{10}$
1113	97,7	32,6	22,37	7,29	15,08	67,4	1,065	$768 \cdot 10^{10}$

Для определения состава осадков, образующихся при электрообработке сточных вод, содержащих эмульгированные нефтепродукты, был проведен дифференциально-термический анализ на приборе NETZSCH STA 449 F1, в диапазоне 30/20.0 (к/мин)/1000 в режиме ДСК–ТГ. Термограмма осадка представлена на рисунке 3. Как видно из термограммы, термоэффекты при $t = 123,1 \text{ }^\circ\text{C}$ характерны для дегидратации; при $t = 302,0 \text{ }^\circ\text{C}$ термоэффект объяс-

няется полиморфными превращениями гидроксидов алюминия; при $t=439,6 \text{ }^\circ\text{C}$ и $t=528,6 \text{ }^\circ\text{C}$ пики указывают на сгорание масел; при $t = 762,0 \text{ }^\circ\text{C}$ происходит разложение карбонатов [7]. Для исследования структуры осадка был применен рентгенофазовый метод анализа, который был проведен на дифрактометре D8-ADVANCE немецкой фирмы «Bruker-AXS». На рисунке 4 показана дифрактограмма осадка.

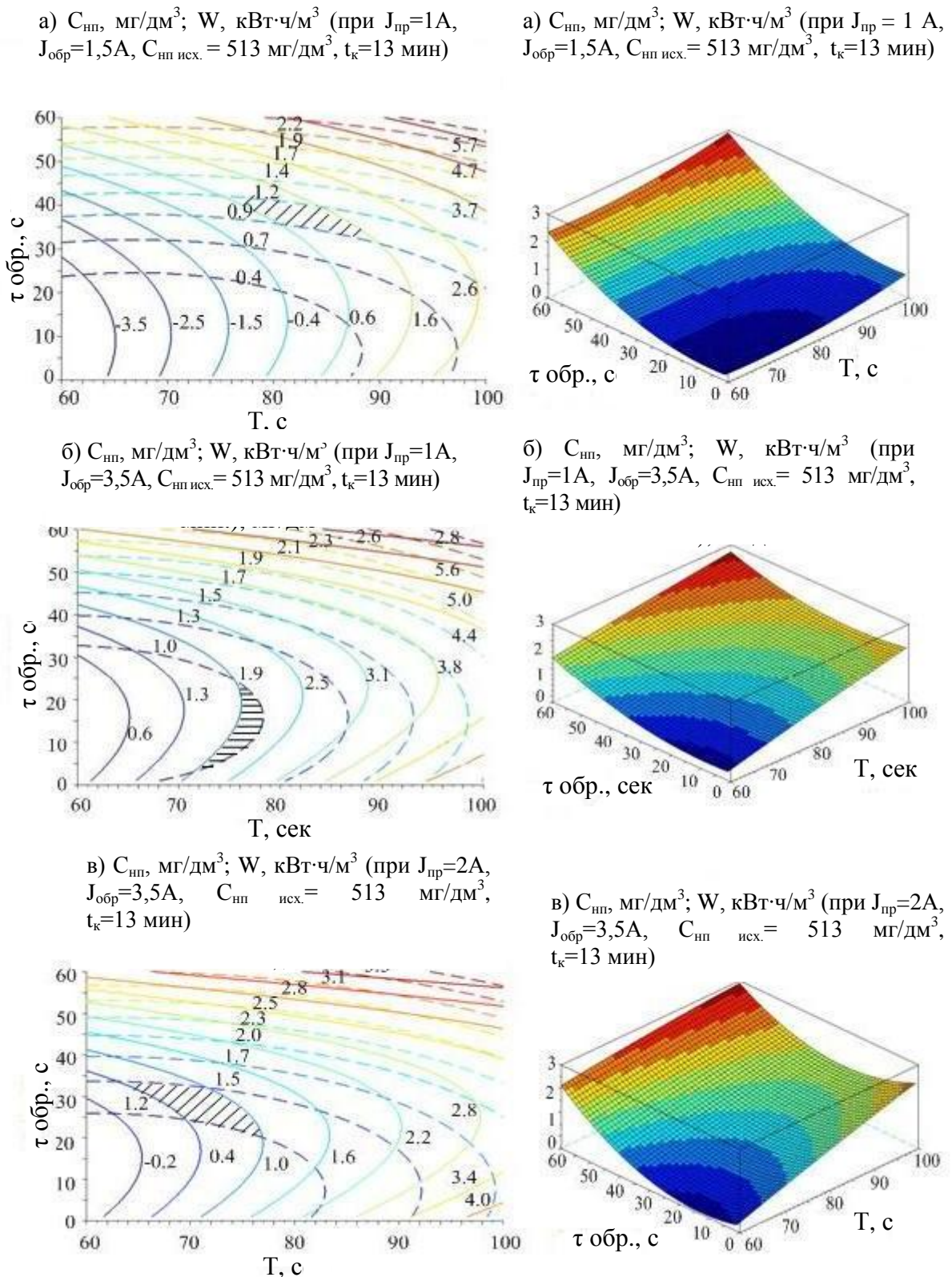


Рис. 1. Регулировочные диаграммы процесса электрообработки нефтесодержащих сточных вод асимметричным током для исходной концентрации 513 мг/дм³ (прямыми линиями обозначены значения остаточной концентрации нефтепродуктов ($C_{нп}$, мг/дм³), пунктирными линиями показаны значения удельного расхода электроэнергии (W , кВт·ч/м³))

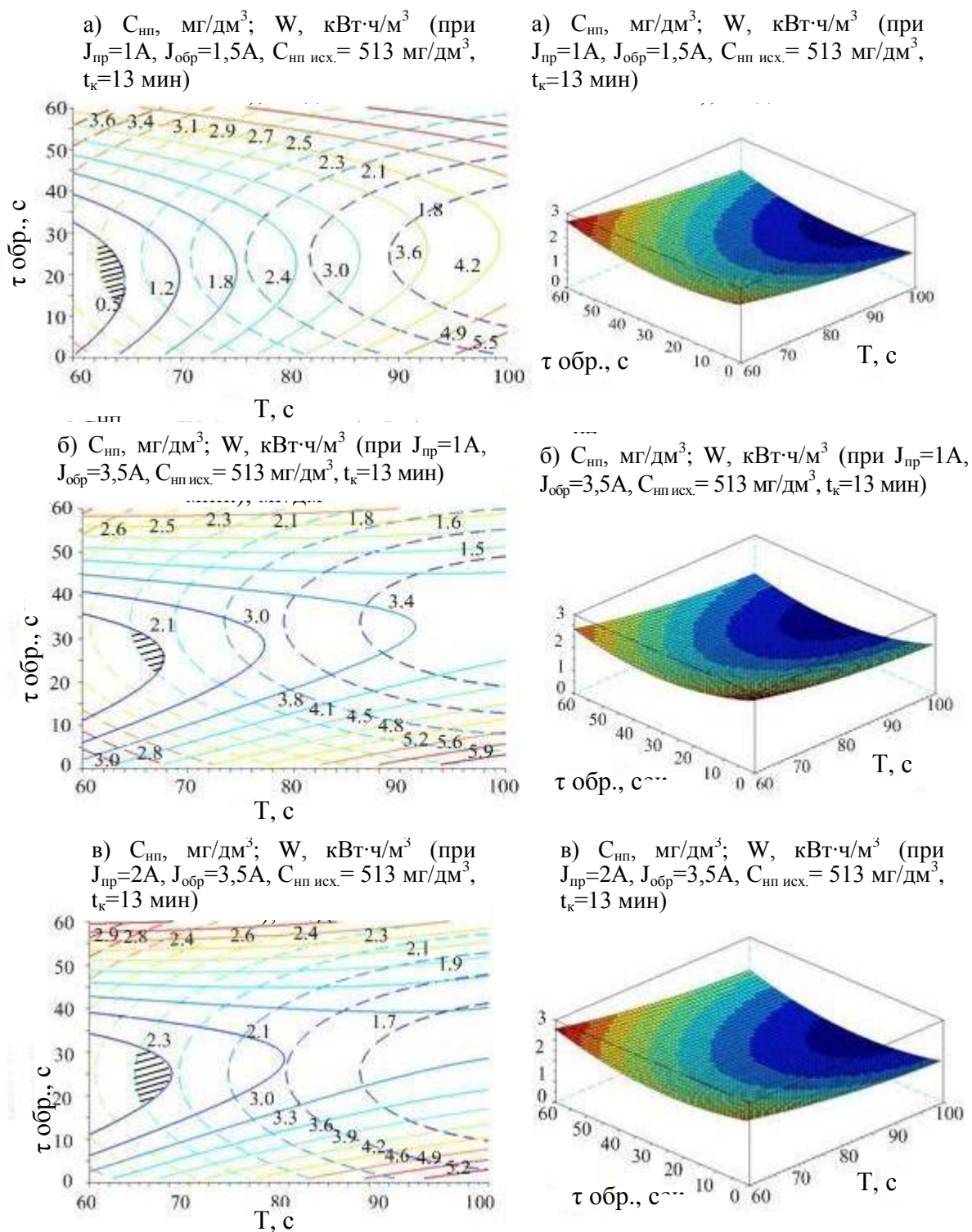


Рис. 2. Регулировочные диаграммы процесса электрообработки нефтесодержащих сточных вод асимметричным током для исходной концентрации 1113 мг/дм³ (прямыми линиями обозначены значения остаточной концентрации нефтепродуктов ($C_{ост}^{НП}$, мг/дм³), пунктирными линиями показаны значения удельного расхода электроэнергии (W , кВт·ч/м³))

Как следует из дифрактограммы (рис. 4), осадок, полученный при электрообработке нефтесодержащих сточных вод представлен в основном полимерными модификациями гид-

роксида алюминия, то есть гиббситом, байеритом и бемитом, линии с $d=3,70$; $d=3,46$; $d=2,62$; $d=2,40$; $d=1,40$, а также содержит соединения карбоната кальция $CaCO_3$ линии при $d=2,83$;

$d=1,98$; так как после электрокоагуляции величина рН доводилась до значения 7,5 при добавлении суспензии известкового молока для последующего отделения осадка. На дифрактограмме (см. рис. 4) видно, что степень упорядоченности осадка низкая, осадок находится в ос-

новном в аморфном виде, что указывает на плохие его водоотдающие свойства.

Известно, что осадки сточных вод можно утилизировать в качестве добавок при производстве строительных материалов [8].

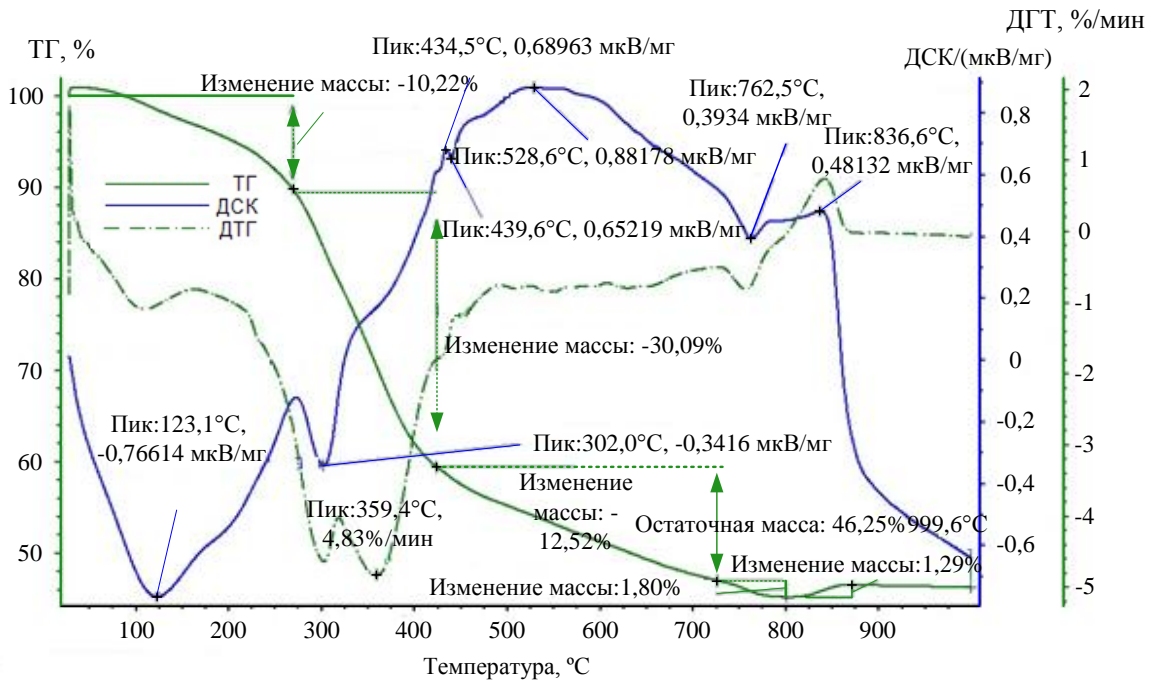


Рис. 3. Термограмма осадка нефтесодержащих сточных вод: ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия, мкВ/мг; ТГ – кривая изменения массы, %; ДТГ – дифференциальная термогравиметрическая кривая, %/мин.

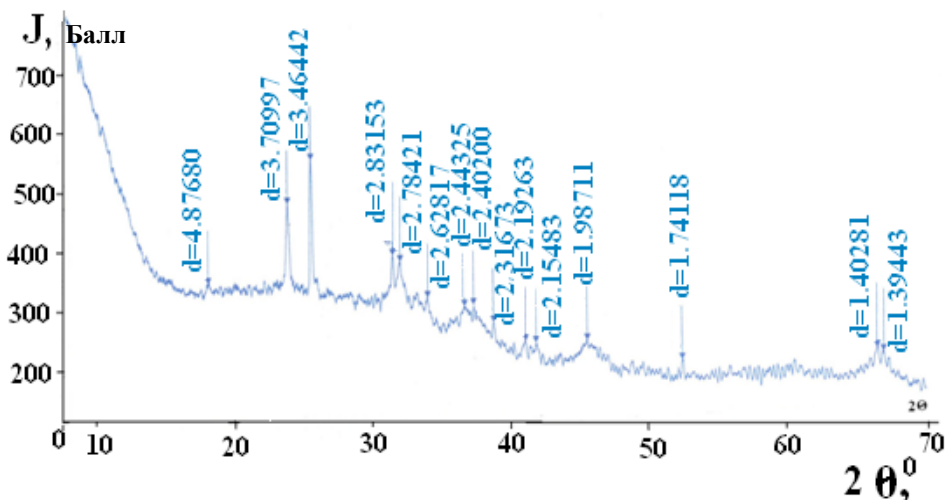


Рис. 4. Дифрактограмма осадка

Учитывая состав осадка, для разработки малоотходных технологических процессов были проведены исследования по возможности

утилизации осадка в производстве арболитовых смесей, гипсового камня, бетона, строительных растворов. Установлено, что введение

добавки осадка в количестве от 2,0 до 2,5 % обеспечивает значительное снижение средней плотности (объемной массы) гипсового камня, при этом увеличивается пористость изделий и, следовательно, улучшаются их теплоизоляционные свойства.

Решение актуальной задачи обработки нефтесодержащих сточных вод и утилизации осадков позволяет осуществить комплекс мероприятий по сокращению отходов предприятий для предотвращения загрязнения окружающей среды.

Результаты исследований по данной работе могут быть рекомендованы к применению при реконструкции очистных сооружений на предприятиях тракторного и сельскохозяйственного машиностроения, а также при проектировании и строительстве сооружений по очистке нефтесодержащих сточных вод для условий Сибири.

Выводы

1. Из анализа данных планового эксперимента по методу Бокса-Хантера при исследовании технологического процесса электрокоагуляционной обработки сточных вод, содержащих эмульгированные нефтепродукты, асимметричным током, следует, что на их остаточную концентрацию в большей степени влияет амплитуда прямого тока, длительность обратного тока и исходная концентрация нефтепродуктов. На расход электроэнергии заметно оказывает влияние амплитуда обратного тока, его длительность, время контакта и в меньшей степени – амплитуда прямого тока и исходная концентрация нефтепродуктов.

2. Оптимизация процесса очистки сточных вод, содержащих эмульгированные нефтепродукты, при использовании асимметричного тока, проведенная в программе «Scilab», позволила построить графические интерпретации в виде поверхностей для выбора рациональных условий обработки при различных значениях исходной концентрации нефтепродуктов в стоках.

3. Результаты исследований по изучению свойств и состава осадка показали возможность использования его в качестве добавки при производстве строительных материалов. Установлено, что введение добавки осадка в количестве от 2,0 до 2,5 % обеспечивает значитель-

ное снижение средней плотности (объемной массы) гипсового камня, при этом увеличивается пористость изделий и, следовательно, улучшаются их теплоизоляционные свойства.

Литература

1. Укрупненные нормы водопотребления и водоотведения для различных отраслей промышленности. – М.: Стройиздат, 1987. – 590 с.
2. Яковлев С.В., Краснобородько И.Г., Rogov В.М. Технология электрохимической очистки воды. – Л.: Стройиздат, 1987.
3. Халтурина Т.И., Руденко Т.М., Чурбакова О.В. Исследование технологии электрохимической обработки сточных вод, содержащих эмульгированные нефтепродукты // Изв. вузов. Строительство. – 2008. – № 8. – С. 56–60.
4. Никуфорова Е.Ю., Килимник А.Б. Закономерности электрохимического поведения металлов при наложении переменного тока // Вестн. ТГТУ. – 2009. – Т.15, №3. – С. 604–614.
5. Халтурина Т.И., Пазенко Т.Я., Зограф Г.М. и др. Способ очистки сточных вод от нефтепродуктов / АС СССР № 981240, МКИ СО 2F 1/46, Бюл. № 46, 1980. – 16 с.
6. Халтурина, Т.И. Гаврилова Ю.В., Чурбакова О.В. Устройство для получения асимметричного тока: пат. № 2431231 РФ МПК H02M9/06. – Опубл. 10.10.2011, Бюл. 28.
7. Иванова В.П., Касатов Б.П., Красавина Т.Н. и др. Термический анализ минералов и горных пород. – М.: Недра, 1974. – С. 399.
8. Соколов Л.М., Петров А.Н. Утилизация осадка сточных вод // Водоснабжение и санитарная техника. – 1995. – № 8. – С. 15–17.

Literatura

1. Ukpurnennyenormyvodopotreblenijaivodootvedenijadljazlichnyhotraslejpromyshlennosti. – М.: Strojizdat, 1987. – 590 s.
2. Jakovlev S.V., Krasnoborod'ko I.G., Rogov V.M. Tehnologijaj elektrohimičeskojo chistki vody. – L.: Strojizdat, 1987.
3. Halturina T.I., Rudenko T.M., Churbakova O.V. Issledovanie tehnologiiij elektrohimičeskoj obrabotki stochnyh vod, soderzhashhih jemul'gированные nefteprodukty // Izv. vuzov. Stroitel'stvo. – 2008. – № 8. – S. 56–60.

4. Nikiforova E.Ju., Kilimnik A.B. Zakonomernosti jelektrohimicheskogo povedenija metallov pri nalozhenii peremennogo toka // Vestn. TGTU. – 2009. – Т. 15, № 3. – С. 604–614.
5. Halturina T.I. Pazenko T.Ja., Zograf G.M. i dr. Sposob ochistki stochnyh vod ot nefteproduktov: AS SSSR № 981240, MKI SO 2F 1/46, Bjul. № 46, 1980. – 16 s.
6. Halturina, T.I. Gavrilova Ju.V., Churbakova O.V. Ustrojstvo dlja poluchenija asimmetrichnogo toka / pat. № 2431231 RF MPK N02M9/06. – Opubl. 10.10.2011, Bjul. 28.
7. Ivanova V.P., Kasatov B.P., Krasavina T.N. i dr. Termicheskij analiz mineralov i gornyh porod. – M.: Nedra, 1974. – S. 399.
8. Sokolov L.M., Petrov. A.N. Utilizacija osadka stochnyh vod. // Vodosnabzhenie i sanitarnaja tehnika. – 1995. – № 8. – S. 15–17.



УДК 541.49

О.И. Наслузова, В.А. Наслузов

РАСЧЕТ МЕТОДОМ ДУГЛАСА-КРОЛЛА-КОНА-ШЭМА g-ТЕНЗОРОВ ЭПР

O.I. Nasluzova, V.A. Nasluzov

CALCULATION OF EPR g-TENSORS IN THE DOUGLAS-KROLL-KOHN-SHAM METHOD

Наслузова О.И. – канд. техн. наук, доц. каф. физики Красноярского государственного аграрного университета, г. Красноярск. E-mail: olganasluzova@gmail.com

Наслузов В.А. – д-р хим. наук, гл. науч. сотр. лаб. молекулярной спектроскопии и анализов Института химии и химической технологии СО РАН, г. Красноярск. E-mail: olganasluzova@gmail.com

Nasluzova O.I. – Cand. Tech. Sci., Assoc. Prof., Chair of Physics, Krasnoyarsk State Agrarian University, Krasnoyarsk. E-mail: olganasluzova@gmail.com

Nasluzov V.A. – Dr. Chem. Sci., Chief Staff Scientist, Molecular Spectroscopy and Analyses Laboratory, Institute of Chemistry and Chemical Technology, SB RAS, Krasnoyarsk. E-mail: olganasluzova@gmail.com

Теоретические модели расчета g-тензора спектра ЭПР основанные на стандартном однокомпонентном формализме описывают составляющие сигнала атомов тяжёлых элементов хуже составляющих лёгких элементов. Ситуация может быть улучшена при использовании функций двухкомпонентного метода, в котором ЭПР сигнал оказывается свойством описываемым в первом порядке теории возмущения. Целью настоящей работы являлось развитие подобной расчётной схемы в рамках базовой версии метода Дугласа-Кролла-Кона-Шэма, включающих эффект спин-орбитального взаимодействия в ходе получения самосогласованных решений. В статье описывается формализм расчета g-тензора ЭПР систем с дублетными спиновыми состояниями. При этом компоненты g-

тензора определяются как характеристика-вычисляемая по теории возмущения первого порядка относительно внешнего магнитного поля, а именно компоненты g-тензоров являются матричными элементами производных двухкомпонентного зеемановского гамильтониана метода Дугласа-Кролла, Hz, по отношению к компонентам B_x^0 – однородного магнитного поля. В ограниченном расчете открытой оболочки Кона-Шэма (ROKS) компоненты тензора определяются матричными элементами Крамерсовой парой ϕ_1, ϕ_2 . В статье приводятся результаты тестовых расчетов и апробация метода для расчета неорганических радикалов: CO⁺, CN, NO₂, NF₂, HCO, C₃H₅, TiF₃, RhC, PdH. Расчетные сдвиги воспроизводят экспериментальные сдвиги молекул лёгких атомов: относительные сдвиги основных