





ЭЛЕКТРОННЫЙ СБОРНИК МАТЕРИАЛОВ
МЕЖДУНАРОДНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ СТУДЕНТОВ,
АСПИРАНТОВ И МОЛОДЫХ УЧЁНЫХ
«ПРОСПЕКТ СВОБОДНЫЙ-2016»,
ПОСВЯЩЁННОЙ ГОДУ ОБРАЗОВАНИЯ
В СОДРУЖЕСТВЕ НЕЗАВИСИМЫХ ГОСУДАРСТВ

КРАСНОЯРСК, СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ 15-25 АПРЕЛЯ 2016 Г.

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

Сборник материалов Международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Проспект Свободный-2016», посвящённой Году образования в Содружестве Независимых Государств

Красноярск, Сибирский федеральный университет, 15-25 апреля 2016 г.

Красноярск, 2016

«Водоотведение и очистка сточных вод»

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ ХРОМСОДЕРЖАЩИХ СТОЧНЫХ ВОД Бобрик А.Г.

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

Сибирский федеральный университет

Рациональное использование водных ресурсов и повышение требований к качеству очищенных сточных вод ставят предприятия перед необходимостью решения задач создания оборотного водоснабжения, регенерации ценных компонентов для снижения негативного антропогенного воздействия на окружающую природную среду. Соединения шестивалентного хрома, содержащиеся в сточных водах гальванических производств, обладают высокой токсичностью, вследствие чего возникает необходимость в таких технологических процессах обезвреживания промывных вод, при которых качество очищенной воды соответствует требованиям к возможному и экономически выгодному созданию замкнутых систем водопользования предприятия. Источниками образования сточных вод гальванических цехов являются промывные воды после операций химической подготовки изделий к гальванопокрытиям [1].

Учитывая региональные условия рационально использовать для районов Сибири и Крайнего Севера электрохимические методы обезвреживания хромсодержащих сточных вод. Это обусловлено как наличием металлургических и металлообрабатывающих предприятий, так и тем, что электроочистные сооружения достаточно компактны и эффективны, хорошо поддаются автоматизации и могут компоноваться с другими методами и оборудованием.

Из электрохимических методов очистки сточных вод (особенно стоков наибольшее гальванического производства) распространение получил электрокоагуляционный метод, применяемый для очистки сточных вод взвешенных частиц и коллоидно-дисперсных систем, ионов цветных металлов и, особенно, хрома [2]. Однако, механизм и скорости протекания отдельных стадий электрокоагуляции зависят факторов, учет которых необходим для OT многих оптимизации. Выявление их влияния на процесс очистки характеризуется недостаточной степенью изученности.

В связи с этим целью исследований явилось изучение влияния физикохимических и электрических факторов на процесс очистки стоков, содержащих ионы шестивалентного хрома, определение основных параметров процесса, выявление условий его проведения с минимальными затратами электроэнергии при высоком эффекте очистки.

Для получения математической модели процесса электрообработки хромсодержащих стоков, изучения взаимосвязи основных параметров и их влияния был проведен пятифакторный эксперимент по рототабельному плану Бокса – Хантера [3]. По данным эксперимента получены уравнения регрессии:

$$\hat{Y}_1 = 0,709 + 10,85X_1 - 11,72X_2 - 3,82X_3 + 1,3X_4 - 10,73X_1X_2 - 5,18X_1X_3 + 0,89X_1X_4 + 5,68X_2X_3 - 0,72X_3X_4 + 4,42X_4X_5 + 3,61X_1^2 + 4,66X_2^2 + 5,57X_3^2 - -0,42X_5^2 ,$$

$$\hat{Y}_2 = 7,54 + 3,2X_2 + 4,28X_3 + 2,02X_4 - 1,38X_5 + 1,48X_2X_3 + 1,3X_3X_4 + 0,78{X_1}^2 + 0,41{X_3}^2 - 0,83{X_4}^2 - 0,3{X_5}^2,$$

$$\hat{Y}_3 = 0.31 + 0.091X_2 + 0.072X_3 - 0.03X_4 + 0.025X_1X_3 + 0.025X_2X_3 - 0.56X_2X_4 - 0.027X_3X_4 + 0.025X_3X_5 + 0.03X_1^2 - 0.014X_2^2 - 0.025X_3^2 - 0.016X_4^2$$

где: X_1 – исходная концентрация Cr^{6+} в стоках, мг/дм³; X_2 – время контакта, мин; X_3 – плотность тока, $A/дм^2$; X_4 – pH стока; X_5 – доза NaCl, мг/дм³, Y_1 – остаточная концентрация Cr^{6+} , мг/дм³; Y_2 – расход электроэнергии кВтч/м³; Y_3 – расход металла, г/м³.

По уравнениям регрессии проведена оптимизация по методу Вознесенского и построены регулировочные диаграммы, представленные на рисунке 1.

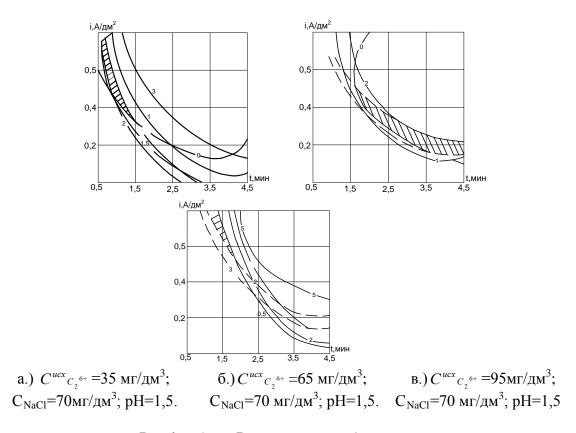


Рис. 1 а, б, в – Регулировочные диаграммы. где —— – остаточная концентрация, мг/дм 3 ; — – – объем осадка, %.

Установлено, что обезвреживание сточных вод, содержащих ионы хрома в концентрациях, не превышающих $20-30~\text{мг/дм}^3$ следует проводить при i=0,5-0,6 $A/\text{дм}^2$, и времени контакта до 30 секунд удельный расход электроэнергии при этом составляет $1,0-1,6~\text{Bt}\cdot\text{ч/m}^3$.

Очистку стоков, содержащих ионы хрома с концентрацией $40-120~{\rm Mr/дm}^3$ рекомендуется проводить при низких плотностях тока $-0.1{\rm A/дm}^2$ и времени контакта $4-5~{\rm Muhyr}$.

Снижение расхода электроэнергии при оптимальных решениях связанно с возрастанием в одном случае роли катодного процесса. Из-за увеличения восстановления ${\rm Cr}^{3+}$ на катоде, что позволяет снизить расход металла на 30 - 40%.

Гальванокоагуляционный метод обезвреживания для сточных вод гальванического производства также известен [4]. Основой метода являются электрохимические окислительно-восстановительные процессы, протекающие при работе бесконечного множества короткозамкнутых гальванических элементов

размещенных по всему объему очищаемой жидкости, в которых железная стружка является растворимым анодом, а катодной составляющей — углеродсодержащее вещество. Однако, в связи с недостаточной освещенностью вопросов выбора оптимальных режимов процесса для его автоматизации, широкое применение гальванокоагуляции затрудненно.

Исследование технологического процесса гальванокоагуляции хромсодержащих сточных вод проводилось при использовании гальванопары Fe — углеродминеральный сорбент (СГН) (в соотношении 4:1) для определения оптимальных режимов и изучения состава и структуры образующегося осадка для последующей утилизации.

Для обоснования основных технологических параметров процесса обезвреживания стоков, содержащих ионы ${\rm Cr}^{6+}$ было проведено рототабельное планирование эксперимента.

В качестве более значимых 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 – pH; X_3 – время обработки, мин. Оценочными критериями являлись: Y_1 - остаточная концентрация ионов хрома, мг/ дм³. Y_2 - объем осадка, %. Факторы и уровни варьирования приведены в таблице1.

Фоктор	Ин		-		-		0		+		+1,6
Фактор	тервал	1,68		1			0	1		8	
X_1 ,	20		1		2		4		6		78,6
$M\Gamma/дM^3$	20	1,4		5		5		5			78,0
v	0.5		1,		1,		2,		2,		3,14
X_2	0,5	46		8		3		8			3,14
X_3 ,	O		6,		1		2		2		33,4
мин.	8	56		2		0		8		4	

Таблица 1 - Факторы и уровни варьирования

Обработка результатов экспериментальных исследований позволила получить адекватные уравнения регрессии как по остаточной концентрации ионов хрома:

$$Y_1 = 0.1664 - 0.0416X_1 + 0.043X_2 + 0.0262X_3 + 0.06275X_1X_3 - 0.0218X_1^2$$

так и по объему осадка:

$$Y_2 = 5.5178 + 0.30767X_2 + 1.2475X_1X_2 + 0.8325X_1X_3 - 0.6835X_2^2 - 0.7523X_3^2$$
.

По уравнениям регрессии была проведена оптимизация по методу Вознесенского для получения регулировочных диаграмм и определения оптимальных режимов процесса гальванокоагуляционной очистки хромсодержащих сточных вод. Диаграммы выполнены в программе MATHLAB и построены в виде графиков линий уровня.

Регулировочные диаграммы процесса гальванокоагуляции представлены на рисунках 2, 3.

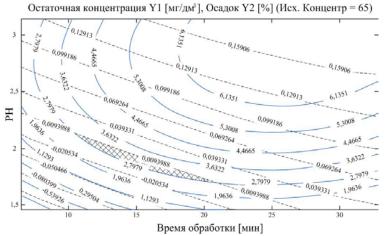


Рис.2 - Регулировочная диаграмма для исходной концентрации $Cr^{6+} = 65 \text{ мг/дм}^3$: ----- - остаточная концентрация хрома, мг/дм 3 ; — объем осадка, %

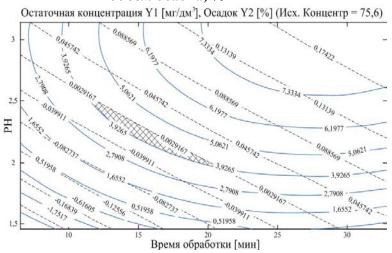


Рис.3 - Регулировочная диаграмма для исходной концентрации $Cr^{6+} = 75,6 \text{ мг/дм}^3$:----- - остаточная концентрация хрома, мг/дм 3 ; —— - объем осадка, %

Как видно из регулировачных диаграмм 1-3, области совместной оптимальности по выходным параметрам для данного вида стоков при использовании гальванопары Fe-CГH расположены в интервалах: по величине pH = 1,5-2,5, и времени контакта от 12 до 25 мин. в зависимости от исходной концентрации ионов шестивалентного хрома в сточной жидкости.

По результатам проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

- 1. При рототабельном планировании эксперимента электрокоагуляционного обезвреживания хромсодержащих сточных вод установлено, что на остаточную концентрацию ионов хрома в большей мере влияет время контакта, исходная концентрация ионов Cr^{6+} , плотность тока, а pH и доза депассивирующего реагента NaCl сказываются в меньшей степени.
- 2. Оптимизация уравнений регрессии диссоциативно-шаговым методом позволила получить диаграммы для регулирования процесса электрообработки и проведения его в оптимальном режиме при различных значениях исходной концентрации хрома в очищаемой воде жидкости.

3. Определены оптимальные режимы гальванокоагуляции хромстоков при использовании гальванопары Fe-углеродминеральный сорбент: по величине pH = 1.542.5; $t_{\kappa} = 1-25$ мин, в зависимости от исходной концентрации ионов хрома.

- 1. Халтурина Т.И., Чурбакова О.В., Бобрик А.Г. Применение гальванокоагуляционной технологии для очистки хромсодержащих сточных вод // Вестник ИрГТУ. 2015. № 2. С. 145–149.
- 2. Василенко Л.В., Никифоров А.Ф., Лобухина Т.В. Методы очистки промышленных сточных вод: учеб. пособие. Екатеринбург: Урал. гос. лесотехн. университет, 2009.-174 с.
- 3. Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии. М.: Высшая школа, 1978.
- 4. Чантурия В.А., Соложенкин П.М. Гальванохимические методы очистки техногенных вод: Теория и практика. М.: Академкнига, 2005. 204 с.

ОБЕЗВРЕЖИВАНИЕ ХРОМСОДЕРЖАЩИХ СТОЧНЫХ ВОД ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ЖЕЛЕЗНОЙ СТРУЖКИ

Богатырева А.В.

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

Сибирский федеральный университет

Гальваническое производство считается едва ли не самым опасным источником, негативно отражающимся на состоянии окружающей среды. При таком производстве образуются сточные воды, содержащие загрязнения, представляющие максимальный уровень угрозы. В этой сточной жидкости содержатся ионы тяжелых и цветных металлов (в том числе и ионы ${\rm Cr}^{+6}$). Известно, что для обезвреживания хромсодержащих сточных вод можно использовать процесс фильтрования через Fестружку, в результате которого происходит восстановление ${\rm Cr}^{+6}$ ионами ${\rm Fe}^{+2}$, образующимися при химическом растворении Fe-стружки [1].

Данная работа является актуальной, так как необходимо совершенствовать технологии, в связи с дефицитом водных ресурсов и повышении требований к степени очистки сточных вод, что ставит предприятия перед необходимостью решения задач по созданию бессточных и безотходных производств. Для этого необходимо соблюдение определенных принципов построения водного хозяйства, внедрение оборотных циклов водоснабжения и разработка принципиально новых технологических процессов и схем.

Целью данной работы являлось изучение процесса обезвреживания хромсодержащих сточных вод фильтрованием через Fe - стружку для определения влияния на эффект очистки скорости фильтрации, pH сточной воды и исходной концентрации Cr^{+6} .

Сточные воды, содержащие токсичный ${\rm Cr}^{+6}$, образуются при хромировании деталей в цехе OAO KPAM3 [2]. Как показали результаты анализа, среднее содержание ионов ${\rm Cr}^{+6}$ в промывных водах колеблется от 30 мг/дм 3 до 90 мг/ дм 3 .

На заводе для их очистки предусмотрены фильтрационные колонны h=1500 мм, полезной высотой H=1800 мм., высота слоя загрузки Fe-стружки составляет 1500 мм.

На кафедре ИСЗиС ИСИ были проведены лабораторные исследования по очистке хромсодержащих сточных вод фильтрацией через Fe-стружку, имеющую следующий химический состав: Fe -98.8%; C -0.22%; Si -0.05%; Mn -0.65%; P -0.04%; S -0.05%; Cr -0.03%; Ni -0.16%.

Цикл исследований проводился на модели фильтра из оргстекла площадью $1560\,$ см 2 и высотой $75\,$ см.

Вода, содержащая Cr^{+6} в концентрациях от 30 мг/л до 90 мг/л, при величине pH 1,5-4,68 подавалась в переливную камеру, а затем на фильтры, загруженные Fестружкой.

В каждом цикле опыты проводились для одной и той же концентрации Cr^{+6} , но при разной скорости фильтрации. Границы области исследований и интервалы варьирования приведены в таблице 1.

В качестве факторов, от которых зависит процесс очистки стоков от ионов Cr^{6+} , были приняты следующие: X_1 - исходная концентрация ионов Cr^{6+} в стоках, мг/ дм³; X_2 - р $H_{\text{исх}}$; X_3 - скорость фильтрации, м/ч.

В качестве выходного оценочного параметра была принята: y_1 - остаточная концентрация ионов Cr^{6+} , мг/ дм 3 ;

Таблица 1 - Факторы и интервалы варьирования

	+1,68	+1	0	-1	-1,68	Δ
X_1						
С ^{Сг⁶⁺} , мг/ дм ³	110,4	90	60	30	0,6	30
X_2						
рН	4,68	4	3	2	1,32	1
X_3						
V, м/ч	8,36	7	5	3	1,64	2

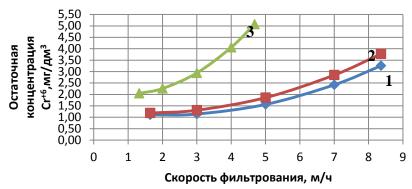
Экспериментальные данные на первом этапе были обработаны по методу Бокса— Хантера. В результате было получено уравнение регрессии по остаточной концентрации ионов хрома:

$$Y_{1} = 1,62 + 1,33X_{1} + 0,69X_{2} + 0,73X_{3} + 0,12\tilde{O}_{1}\tilde{O}_{2} + 0,64\tilde{O}_{1}\tilde{O}_{3} + 0,13\tilde{O}_{2}\tilde{O}_{3} +$$

$$+1,04X_{1}^{2} + 0,39X_{2}^{2} + 0,22X_{3}^{2}$$

$$(1)$$

Уравнение было переведено в натуральный масштаб для построения графических зависимостей, представленных на рисунках 1-3, аппроксимация которых была проведена с помощью табличного процессора Excel.



Puc.1 - 3ависимость остаточной концентрации Cr^{+6} от скорости фильтрования:

$$C^{Cr+6}$$
=60 мг/дм³; 1.- pH=2; 2.- pH=3; 3.- pH=4; 1- ϕ_1 = 0,055 Z_3^2 - 0,23 Z_3 + 1,335; 2 - y_1 = 0,055 Z_3^2 - 0,165 Z_3 + 1,31; 3 - y_1 = 0,055 Z_3^2 - 0,1 Z_3 + 2,065; Z_3 - 0 корость фильтрования, м/ч; Z_3 - 0,12 концентрация Z_3 - 0,1 Z_3 + 2,065; Z_3 - 0,1 Z_3 - 0,1 Z_3 + 2,065; Z_3 - 0,1 $Z_$

Как видно из рис.1-3, зависимости имеют нелинейный характер, что позволяет найти их оптимальные значения.

На втором этапе исследований полученные данные были обработаны по методу Брандона, позволившему получить нелинейную функцию вида:

$$Y_{1} = 0.038(0.0001x_{1}^{2} + 0.0071x_{1} + 0.2242)(0.1233x_{2} - 0.0089x_{2}^{2} + 0.6058) \times$$

$$\times (0.321x_{3} - 0.033x_{3}^{2} + 0.382)$$
(2)



Рис.2 - Зависимость остаточной концентрации Cr^{+6} от pH исходного: C^{Cr+6} =60 мг/дм³; 1.- v=3 м/ч; 2.- v=5 м/ч; 3.- v=7 м/ч; 1 - y_1 = 0,39 · Z_2^2 - 1,78 · Z_2 + 3,14; 2 - y_1 = 0,39 · Z_2^2 - 1,65 · Z_2 + 3,3; 3 - y_1 = 0,39 · Z_2^2 - 1,52 · Z_2 + 3,9; Z_2 - Z_2 - Z_2 + 3,9; Z_2 - Z_2 - Z_2 + 3,9; Z_2 - Z_2 - Z_2 - Z_2 - Z_2 + 3,9; Z_2 - Z_2 -

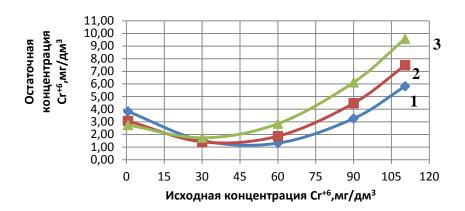


Рис.3 - Зависимость остаточной концентрации Cr^{+6} исходной концентрации Cr^{+6} : pH=3; 1.-v=3 м/ч; 2.-v=5 м/ч; 3.-v=7 м/ч; $1-y_1=0.0012\cdot Z_1^2-0.115\cdot Z_1+3.89$; $2-y_1=0.0012\cdot Z_1^2-0.093\cdot Z_1+3.12$; $3-y_1=0.0012\cdot Z_1^2-0.071\cdot Z_1+2.79$; X_1-u сходная концентрация Cr^{6+} , мг/дм³; Y_1-o статочная концентрация Cr^{6+} , мг/дм³.

Анализ математической модели показывает, что наибольшее влияние на эффект очистки при фильтрации хромстоков через Fe-стружку оказывает исходная концентрация Cr^{+6} и скорость фильтрации.

По результатам исследований можно сделать следующие выводы: планирование эксперимента по методу Бокса-Хантера позволило определить наиболее значимые факторы на процесс обезвреживания хромсодержащих сточных вод и определить оптимальные режимы по величине рН (1,5-2) при этом скорость фильтрации не должна превышать более 3 м/ч.

- 1. Халтурина Т.И., Бобрик А.Г. К вопросу реагентного обезвреживания хромсодержащих сточных вод. Сборник докладов международной научнопрактической конференции. Тюмень, 2014. С.185-189.
- 2. Халтурина Т.И., Бобрик А.Г., Чурбакова О.В. Исследование технологического процесса обезвреживания хромсодержащих сточных вод предприятий машиностроительного профиля. Журнал Вестник ИрГТУ,2015, №12. С. 107-113.

АДСОРБЕНТ НА ОСНОВЕ ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩИХ КОМПОНЕНТОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ Быков А.А., Захаров Д.Е.

научный руководитель д-р техн. наук Натареев С.В.

Ивановский государственный химико-технологический университет

Тяжелые металлы относятся к одному из токсичных загрязнителей природой воды. Основным источником этих загрязнений являются промышленные сточные воды предприятий тяжелой индустрии. Для обезвреживания данных стоков применяются химические, физико-химические и другие методы очистки. Особый интерес представляют природные адсорбенты, которые в отличии от синтетических являются дешевыми и простыми в получении. Отработанные адсорбенты легко и безопасно утилизируются путем внесения их в почву, использования в производстве огнеупорных изделий и др.

В работе проведены исследования природного адсорбента, полученного на основе модифицированного льняного волокна, измельченного до порошка с последующим получением гранул. С помощью прибора Quantochrome NOVA были сняты изотермы сорбции и десорбции азота на адсорбенте, приведенные на графике 1.

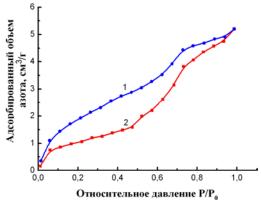


График 1 - Изотермы адсорбции (1) и десорбции (2) азота на адсорбенте Распределение пор по размерам в дифференциальной форме представлено на графике 2.

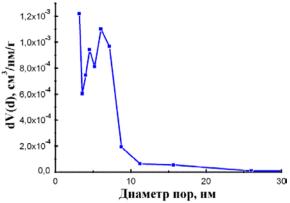


График 2 - Дифференциальная кривая распределения пор по размерам на адсорбенте

Установлено, что удельная поверхность сорбента достигает 3,886 м 2 /г, удельный объем пор составляет 0,006 см 3 /г, удельный объем пор для пор диаметром меньше 144 нм не превышает 8,051·10 $^{-3}$ см 3 /г.

Исследование равновесия и кинетики в системе природный сорбент - водный раствор $CuSO_4$ проводили в статических условиях [1].

Для получения изотерм сорбции в серию пробирок помещали навески сорбента по $0.1~\mathrm{r}$, заливали их $10~\mathrm{m}$ водного раствора сульфата меди с начальными концентрациями от $3\cdot10^{-4}~\mathrm{дo}~0.1~\mathrm{kr}$ -экв/м³. Раствор с сорбентом выдерживали при температуре 293 К в термостате до установления состояния равновесия. Затем раствор отделяли от сорбента фильтрованием. В фильтрате определяли равновесную концентрацию ионов меди комплексонометрический методом $^{[2]}$ или методом атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе «Сатурн» $^{[3]}$. Для обмена RNa $^+$ – Cu $^{2+}$ на адсорбенте значение обменной емкости составило $8\cdot10^{-4}~\mathrm{kr}$ -экв/кг. Обработка экспериментальных данных методом наименьших квадратов позволила установить, что равновесная зависимость удовлетворительно описывается уравнением изотермы адсорбции Ленгмюра (график 3).

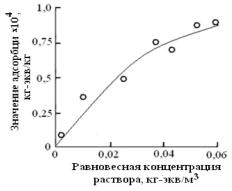


График 3 – Изотерма ионообменной адсорбции ионов меди на адсорбенте

Для проведения исследования кинетики ионного обмена отбирали 100 мл водного раствора сульфата меди и помещали его в термостат с мешалкой. После установления теплового равновесия в раствор добавляли 1 г природного сорбента. Через определенные промежутки времени раствор отделялся от сорбента и анализировался. Для получения каждой точки кинетической кривой использовали новую навеску целлюлозосодержащего материала. Исследования проводили при постоянной температуре, равной 293 К. Значение ионообменной адсорбции находили путем вычисления среднего значения из трех параллельных опытов. Для опытов использовали растворы сульфата меди концентрацией 0,01; 0,03 и 0,07 кг-экв/м³. Погрешность эксперимента не превышала 5 %. Методом графической интерпретации кинетических данных найдено, что скорость ионного обмена на природном адсорбенте лимитируется внутренней диффузией. Установлено, что значения коэффициентов взаимодиффузии для адсорбента не являются величинами постоянными, а зависят от концентрации исходного раствора и степени отработки адсорбента.

Проведенные исследования позволяют рекомендовать адсорбент для очистки растворов и сточных вод от ионов тяжелых металлов.

- 1. Полянский, Н.Г. Методы исследования ионитов / Н.Г. Полянский, Г.В. Горбунов, Н.Л. Полянская. М.: Химия, 1976. 208 с.
- 2. Васильев, В.П. Аналитическая химия. Учеб. для химико-технол. спец. вузов / В.П. Васильев. М.: Высш. школа, 1989. 320 с.
- 3. Львов, Б.В. Атомно-абсорбционный спектральный анализ / Б.В. Львов. М: Наука, 1966. 396 с.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРИРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ КРАСНОЯРСКОГО КРАЯ ДЛЯ ОЧИСТКИ МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ СТОЧНЫХ ВОД Волков Д.И.

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

Сибирский федеральный университет

Соединения ионов меди относятся к группе высокотоксичных компонентов. Так как в последние годы происходит увеличение платы за негативное воздействие на окружающую среду, в том числе за сброс в водные объекты загрязняющих веществ, в связи с этим исследования по изучению возможности глубокой очистки медьсодержащих сточных вод являются актуальными, что позволит снизить техногенное воздействие на окружающую природную среду. С учетом региональных условий наиболее рациональным методом очистки сточных вод, содержащих ионы тяжелых металлов, является реагентная обработка при использовании природных сорбентов.

Цель работы это определение оптимальных режимов реагентного обезвреживания медьсодержащих сточных вод путём применения природного сорбента цеолита Красноярского края.

В качестве природного материала для обработки медьсодержащих сточных вод в работе был использован сахаптинский цеолит. Сахаптинское месторождение расположено в Назаровском районе Красноярского края. Цеолитовое Сахаптинское месторождения по физико-химическим свойствам не уступает цеолитам других российских месторождений, по низкому содержанию токсических элементов-примесей превосходит свои аналоги и относится к экологически чистому сырью. Сырье представлено цеолитизированным и туфогенными породами с массовой долей цеолита – 40 %.

Состав цеолита был определен в лаборатории СФУ с помощью рентгеноспектрального анализа - PCA на спектрометре фирмы Shimadzu XRF-1800 Фазовый состав образца цеолита по данным РФА: $SiO_2-61,4\%$; 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%.

Рентгенофазовый анализ цеолита проводился в лаборатории физико-химических методов анализа ИСИ СФУ на аппарате -дифрактометре D8 ADVANCE (метод Дебая – Шеррера), при этом был установлен первичный монохроматор Йоханссона, обеспечивающий мощный пучок $K\alpha1$ -излучения. Дифрактограмма представлена на рисунке 1.

Как видно из дифрактограммы основным компонентом цеолита является сумма нерудных минералов гейландита, клиноптилолита с примесью кварца, полевого шпата и глинистых минералов, за счет сочетания макро и микро элементов цеолит обладает адсорбционными свойствами.

Результаты исследований по обработке медьсодержащих стоков приведенные на рисунках 2,3, позволили построить графические зависимости остаточной концентрации сульфатов и ионов меди от дозы цеолита.

Как видно из представленных рисунков оптимальная доза клиноптилолита составляет $175 \mathrm{mr/дm}^3$.

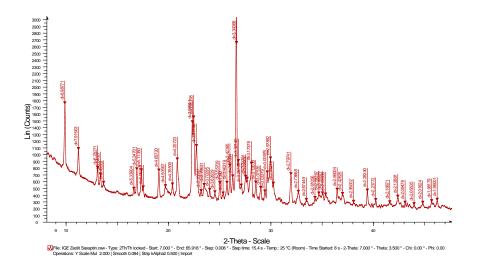


Рис. 1 – Дифрактограмма цеолита

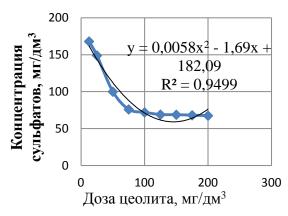


Рис.2 - Зависимость остаточной концентрации SO_4^{2+} мг/дм 3 от дозы цеолита

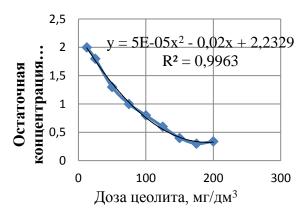


Рис.3- Зависимость остаточной концентрации ионов меди от дозы цеолита

Установлено, что природный материал - цеолит месторождения Красноярского края обладает значительной сорбционной емкостью по отношению к ионам сульфатов и меди, что дает возможность его использовать для очистки сточных вод.

- 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.

УДК 628.337

ОПТИМИЗАЦИЯ РЕЖИМОВ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРООБРАБОТКИ СТОЧНЫХ ВОД, СОДЕРЖАЩИХ ЭМУЛЬГИРОВАННЫЕ НЕФТЕПРОДУКТЫ Егорова Е.А.

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

Сибирский федеральный университет

В настоящее время политика в области охраны водных ресурсов направлена на поэтапное снижение поступления загрязняющих веществ в водные объекты и достижение содержания компонентов сточных вод на уровне предельно допустимых концентраций (ПДК), что способствует внедрению эффективных технологий очистки сточных вод и созданию систем замкнутого водоснабжения.

Несмотря на то, что проблема очистки сточных вод, содержащих нефтепродукты, существует не один десяток лет и ей посвящено значительное количество публикаций [1-3], она полностью практически так и не решена в достаточной мере. Поэтому разработка технологии очистки нефтесодержащих стоков металлообрабатывающих предприятий является актуальной задачей для решения вопросов охраны окружающей среды и рационального использования водных ресурсов.

Целью работы являлось оптимизация процесса электрокоагуляционной очистки сточных вод, содержащих эмульгированные нефтепродукты.

Существо работы заключалось в изучении процессов электрообработки нефтесодержащих стоков и определении оптимальных режимов процесса электрообработки сточных вод, содержащих эмульгированные нефтепродукты при использовании асимметричного тока

Исследования проводились на модельных сточных водах, содержащих эмульгированные нефтепродукты.

Известно, что на расход электроэнергии при получении генерированных в электролит ионов металла влияет форма тока [3]. Для проведения процесса эффективной очистки нефтесодержащих сточных вод в стабильном режиме был разработан способ обработки нефтесодержащих стоков асимметричным током [4] который может быть получен с помощью устройства, разработанного на кафедре «Инженерные системы зданий и сооружений» ИСИ ФГАОУ ВО СФУ [5].

Изучение технологического процесса очистки нефтесодержащих сточных вод проводилось 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 рН = 6.8-7. Определение 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»

 критериями являлись: y_1 - содержание нефтепродуктов в очищенной воде, мг/дм³; y_2 -удельный расход электроэнергии, к $B \mathbf{r} \cdot \mathbf{v} / \mathbf{m}^3$. Основной уровень, интервалы варьирования и границы области исследования приведены в таблице 1.

	Фак	Инт		+2,	+1	0	-1	_
тор		ервал	378	. –,			_	2,378
	1	2		3	4	5	6	7
	X_1	0,5		2,6	2	1,5	1	0,2
			9					1
	X_2	1,0		4,9	3,5	2,5	1,5	0,1
								2
	X_3	20		127	100	80	60	32,
			,6					44
	X_4	29		101	60	30	1	0
			,3					
	X_5	300		142	111	813	513	100
			6		3			
	X_6	3		17,	13	10	7	2,6
			13					6

Таблица 1 – Основные уровни и интервалы варьирования

После обработки экспериментальных данных были получены уравнения регрессии относительно остаточной концентрации нефтепродуктов:

Уравнение регрессии относительно удельного расхода электроэнергии:

 $\begin{array}{l} Y_2 = -29.35 - 2.68 \cdot X_1 + 0.48 \cdot X_2 + 1.12 \cdot X_3 + 1.7 \cdot X_4 - 1.91 \cdot X_5 - 1.97 \cdot X_6 + \\ +1.76 \cdot X_1 X_2 - 4.77 \cdot X_1 X_3 - 0.98 \cdot X_1 X_4 + 0.66 \cdot X_1 X_6 + X_2 X_3 - 2.22 \cdot X_2 X_4 - 1.47 \cdot X_2 X_5 + \\ 0.9 \cdot X_2 X_6 - 4.16 \cdot X_3 \cdot X_4 + 0.81 \cdot X_3 \cdot X_5 + 3.38 \cdot X_3 X_6 - 2.33 \cdot X_4 X_5 + 2.69 \cdot X_4 X_6 + 3.54 \cdot X_5 X_6 + \\ 10.54 \cdot X_1^2 + 7.38 \cdot X_2^2 + 7.39 \cdot X_3^2 + 6.5 \cdot X_4^2 + 8.57 \cdot X_5^2 + 5.13 \cdot X_6^2 \end{array}$

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 предназначена для выполнения инженерных и научных вычислений. На рисунке 1 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 электрокоагуляционной обработке сточных вод, содержащих эмульгированные нефтепродукты, происходит анодное растворение алюминия. В слабокислой и нейтральной среде образуется труднорастворимый гидроксид алюминия $[Al(OH)_3(H_2O)_3]$ c сильно развитой поверхностью, обусловливающей высокую адсорбционную способность по отношению к частицам

нефтепродуктов и взвешенных веществ. Количество образующегося осадка зависит от качества обрабатываемой воды и режимов электрообработки.

Выводы: оптимизация процесса электрокоагуляционной очистки сточных вод, содержащих эмульгированные нефтепродукты при использовании асимметричного тока, позволила регулировать процесс с учетом технико-экономических показателей. Решение актуальной задачи обработки нефтесодержащих сточных вод позволяет осуществить комплекс мероприятий по сокращению отходов предприятий машиностроения для предотвращения загрязнения окружающей среды.

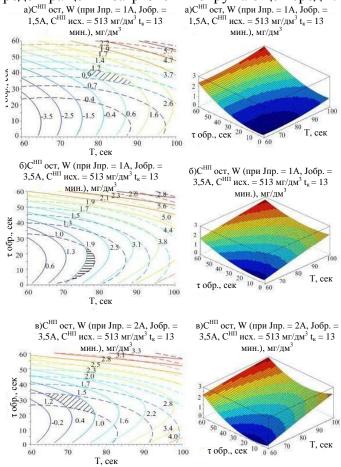


Рис.1 - Регулировочные диаграммы процесса электрообработки нефтесодержащих сточных вод асимметричным током для исходной концентрации 513 мг/дм 3 (прямыми линиями обозначены значения остаточной концентрации нефтепродуктов (C^{HII}_{ocm} , мг/дм 3), пунктирными линями показаны значения удельного расхода электроэнергии (W, к $Bm\cdot v/m^3$))

- 1. Очистка сточных вод нефтяных месторождений методом электрокоагуляции/ Арсланов Ш. С., Турахужаев С. А., Рыбальченко В. С. Наука и производство. 2015. №3.
- 2.Инновационные способы и устройства для очистки нефтесодержащих сточных вод/ Васильев В. И., Максимов Е. А., Известия вузов. Нефть и газ. 2014. № 6.
- 3.Халтурина Т.И. Пазенко Т.Я., Зограф Г.М., Стафейчук Л.В.Способ очистки сточных вод от нефтепродуктов. -АС СССР № 981240, МКИ СО 2F 1/46, БЮЛ. № 46, 1980г.,16с.
- 4.Пат. №2431231 Российская Федерация, МПК Н02М9/06 Устройство для получения асимметричного тока/ Халтурина Т.И. Гаврилова Ю.В, ЧурбаковаО.В., Курилина, Т.А. Опубл. 10.10.2011, бюл. №28.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОКОАГУЛЯЦИОННОЙ ОБРАБОТКИ СТОЧНЫХ ВОД СОДЕРЖАЩИХ ЭМУЛЬГИРОВАННЫЕ НЕФТЕПРОДУКТЫ Козлова С.А.

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

Сибирский федеральный университет

Одной из главных задач по защите окружающей среды от негативного влияния сбрасываемых сточных вод является разработка технологических схем обезвреживания загрязненных нефтепродуктами стоков, которые позволяют достичь максимального эффекта очистки при минимальных затратах.

Целью данной работы являлось изучение процесса электрокоагуляционной обработки сточных вод содержащих эмульгированные нефтепродукты при варьировании различных факторов воздействия, и нахождение оптимальных условий при высоком эффекте очистки и низких затратах электроэнергии.

Процесс электрохимической обработки заключается в насыщении сточной жидкости ионами металлов при электролитическом растворении анода.

Обработку производили под действием постоянного тока в электролизере вместимостью 400 мл, с использованием растворимых алюминиевых электродов площадью 2,96 дм², где расстояние между пластинами составляло 10 мм.

Анализ сточной жидкости для определения концентрации нефтепродуктов осуществляли в приборе «Концентратомер — КН-2», основанный на спектрофотометрическом определении уровня поглощения нефтепродуктами в инфракрасном спектре, погрешность прибора составляет 2%.

Для выявления зависимости процесса электрообработки от воздействующих факторов был проведен плановый эксперимент по методу Бокса-Хантера, в результате которого выходная величина всегда равноудалена от центра плана[1]. Факторы и их уровни варьирования представлены в таблице 1.

Контролируемые и управляемые факторы:

- -начальная концентрация нефтепродуктов, мг/дм 3 (X_1);
- -плотность тока, $A/M^2(X_2)$;
- -производительность, $дм^3/мин(X_3)$.

Оценочные критерии (значения отклика):

- остаточное содержание нефтепродуктов, мг/дм 3 (Y_{1});
- расход электроэнергии, $\kappa B \tau \cdot \Psi / M^3 (y_2)$.

Таблица 1 – Воздействующие факторы и их интервалы их варьирования

Фактор	Шаг изменения, ΔX	X_0	+1,68	+1	-1	-1,68
X_1	300	700	1204	1000	400	196
X_2	15	30	55,2	45	15	3,68
X_3	1	2	4,8	3	1	0,32

В ходе обработки данных эксперимента в пространстве матричного планирования были получены математические зависимости выходных параметров (отклика) от воздействующих факторов, представленные в виде уравнений регрессии относительно остаточного нефтесодержания в сточной жидкости и расхода электроэнергии.

$$V_1 = 9,462 + 2,2 \cdot x_1 - 4,76 \cdot x_2 - 0,964 \cdot x_1 \cdot x_2 + 2,096 \cdot x_2 \cdot x_3 - 1,926 \cdot x_3 \cdot x_1 + 0,747 \cdot x_2^2 - 1,28 \cdot x_3^2,$$

$$V_2 = 3,735 + 4,16 \cdot x_2 - 3,226 \cdot x_3 - 0,23 \cdot x_1 \cdot x_2 - 1,96 \cdot x_2 \cdot x_3 + 0,27 \cdot x_3 \cdot x_1 + 0,559 \cdot x_2^2 + 1,408 \cdot x_3^2.$$

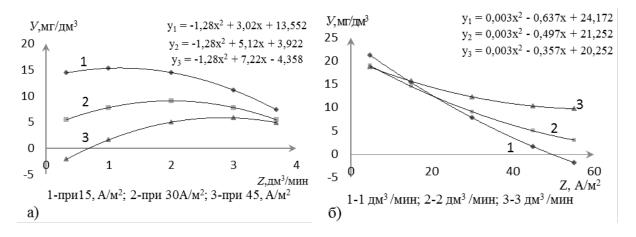
Полученные уравнения проанализированы на значимость коэффициентов по критерию Стьюдента при уровне значимости P = 0.05 и числе степеней свободы 5. Из анализа по критерию Фишера было установлено, что уравнения регрессии адекватны.

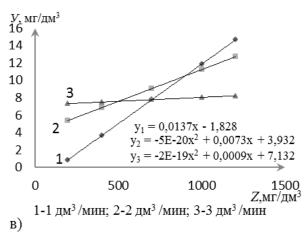
Для оценки влияния изменяемых факторов на значения выходных параметров отклика, были построены графические зависимости по уравнениям регрессии, приведенным к натуральному виду.

$$\begin{aligned} & Y_1 = 6,052 + 0,0264 \cdot Z_1 - 0,63 \cdot Z_2 + 5,4 \cdot Z_3 - 0,00021 \cdot Z_1 \cdot Z_2 + 0,14 \cdot Z_2 \cdot Z_3 - 0,0064 \cdot Z_3 \cdot Z_1 + 0,003 \cdot Z_2^2 - 1,28 \cdot Z_3^2 \\ & Y_2 = 3,159 - 0,0018 \cdot Z_1 + 0,389 \cdot Z_2 - 5,558 \cdot Z_3 - 0,131 \cdot Z_2 \cdot Z_3 + 0,0009 \cdot Z_3 \cdot Z_1 + 0,0025 \cdot Z_2^2 + 1,408 \cdot Z_3^2 \end{aligned}$$

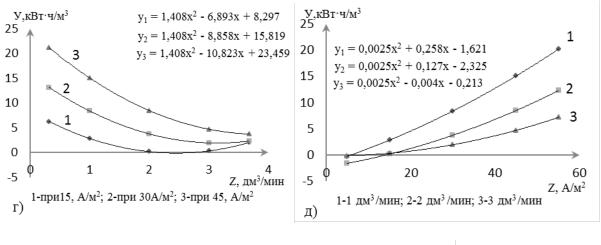
Графические зависимости остаточного нефтесодержания в сточной жидкости от различных воздействующих факторов, дополненные аппроксимирующими уравнениями, представлены на рисунке 1, а расхода электроэнергии на рисунке 2.

Построенные зависимости дают возможность увидеть, как изменяется выходной параметр (отклик) при варьировании факторов, т.е. зависимость отклика от того или иного фактора.





Puc.1 - Зависимости остаточного нефтесодержания: а) от производительности; б) от плотности тока; в) от начального нефтесодержания



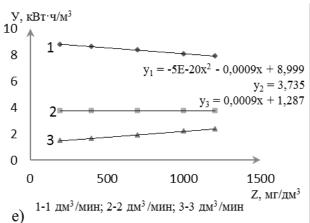


Рис.2 - Зависимости расхода электроэнергии: г) от производительности; д) от плотности тока; е) от начального нефтесодержания

Для определения максимально благоприятных условий, способствующих получению наилучшего эффекта очистки и минимизации затрат, а также анализа используемого метода произведена оптимизация диссоциативно-пошаговым методом, который заключается в выборе зафиксированного значения (постулата) и изменяемых параметров. [2]

В ходе математических преобразований на основании полученных значений происходит построение поверхности отклика, имеющей вид изолиний. При анализе построенных регулировочных диаграмм (рисунок 3) выявляется оптимальная зона, которая способствует получению наилучшего результата, т.е. минимально возможного остаточного нефтесодержания при рациональном использовании электроэнергии.

Регулировочные диаграммы позволяют найти оптимальные условия, которые одновременно удовлетворяют всем имеющимся откликам, что способствует контролю всего процесса электрообработки нефтесодержащих сточных вод.

Результаты проведенных исследований по электрокоагуляции были использованы для разработки технологической схемы очистки сточных вод, содержащих эмульгированные нефтепродукты.

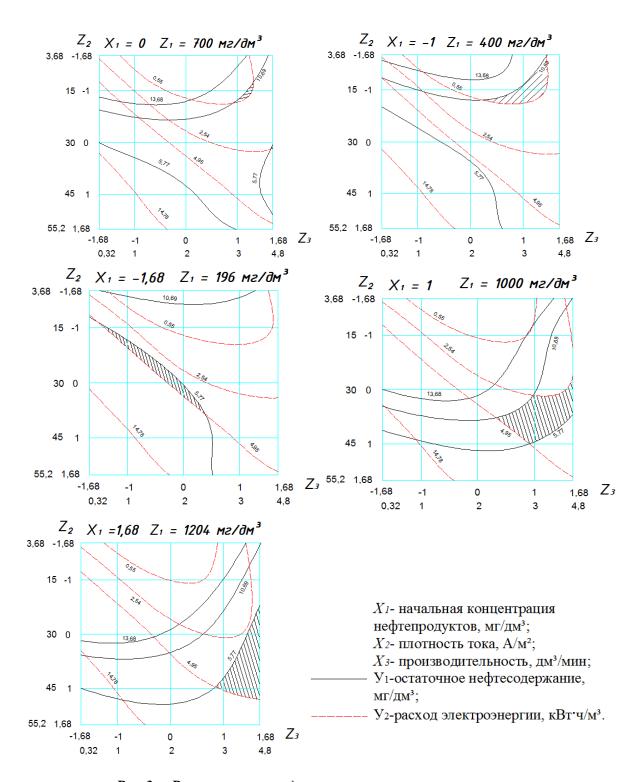


Рис.3 - Регулировочные диаграммы процесса электрокоагуляции

- 1 Грачев Ю.П. Математические методы планирования эксперимента/ Ю.П. Грачев, Ю.М. Плаксин М.: ДеЛи принт, 2005г. 296с.
- 2 Васильев Ф.П. Методы оптимизации/ Ф.П. Васильев М.: Издательство «Факториал пресс», $2002~\Gamma$. 824c.

КОНДИЦИОНИРОВАНИЕ ОСАДКОВ СТОЧНЫХ ВОД ОТРАБОТАННЫМИ КИСЛЫМИ РАСТВОРАМИ ПРЕДПРИЯТИЙ МЕТАЛЛООБРАБОТКИ

Кокотова А.А.

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

Сибирский федеральный университет

В процессе очистки сточных вод предприятий металлообработки образуется осадок. Обезвоживание и утилизация осадка является сложной проблемой, не получившей еще окончательного решения [1,2].

Обработка осадков усложняется тем, что они имеют большие объемы, высокую влажность, неоднородный состав и содержат органические вещества.

Для успешного обезвоживания необходима предварительная подготовка – кондиционирование, для улучшения водоотдающих свойств осадков.

Целью настоящей работы являлось исследование возможности снижение объема, при кондиционировании маслосодержащего осадка отработанными растворами H_2SO_4 и получение регенерированных растворов $Al_2(SO_4)_3$, для использования их в процессе электрообработки маслоэмульсионных сточных вод.

При электрообработке маслоэмульсионных сточных вод с алюминиевыми анодами происходит их растворение и переход ионов Al^{3+} в очищаемую воду. В воде данные ионы подвергаются гидролизу с образованием гидроксидов, которые обладают высокими сорбционными свойствами. Таким образом, исследуемый осадок представляет собой скоагулированный коллоид гидроокиси алюминия с адсорбированными частицами масла и взвешенных веществ.

Состав исследованных шламов приведен в табл. 1.

$N_{\underline{0}}$	ρ, г/cm ³	Сухой	Влажность,	Прокален-	Органи-	Замаслен-
		остаток,	%	ный	ческая	ность, %
		г/л		остаток,	часть, г/л	
				г/л		
1	0,997	6,180	99,38	1,36	4,820	78,0
2	0,995	2,090	99,79	0,67	1,420	68,0
3	0,997	2,096	99,79	1,01	1,089	52,0
4	0,998	3,486	99,65	1,95	1,534	44,0
5	0,991	4,755	99,52	3,52	1,236	26,0

Таблица 1 - Состав исследованных шламов

Для экспериментальных исследований была запланирована серия опытов по методу Бокса-Хантера. В качестве переменных были взяты: z_1 – замасленность осадка, %; z_2 – температура при кондиционировании t, 0 C; z_3 – pH; z_4 – время реакции, мин. В качестве функции отклика: y_1 – остаточный объем осадка, %; y_2 – доза кислоты, Γ / Γ .

Факторы и уровни их варьирования были выбраны на основании предварительного эксперимента.

Отработанные кислотные растворы содержат $H_2SO_4 = 200-240$ г/л, ионы $Al^{+3} = 25$ г/л. Плотность раствора составляет ρ =1,173 г/см³, что соответствует 24% раствору серной кислоты.

Основной уровень, интервалы варьирования и границы области исследования при обработке отработанным раствором, содержащим H_2SO_4 приведены в табл. 2.

	Замасленность,	Температура, ⁰ С	PH	Время
	%			контакта, мин
Δ	15	15	1	5
z_0	55	40	3	20
+1	70	55	4	25
-1	40	25	2	15
+2	85	70	5	30
-2	25	10	1	10

Таблица 2 - Воздействующие факторы и их интервалы их варьирования

Значимость коэффициентов определяли по критерию Стьюдента для p=0,05. Адекватность уравнений регрессии проверялась по критерию Фишера.

$$\begin{split} Y_1 &= 15,76 - 19,67X_1 + 5,25X_2 + 14,07X_3 - 4,52X_1X_2 + 7,45\tilde{O}_1\tilde{O}_3 - 9,2\tilde{O}_2\tilde{O}_3 + \\ &+ 5,35X_3X_4 + 8,99X_1^2 + 6,99X_2^2 + 14,17X_3^2 + 2,29X_4^2 \ ; \\ Y_2 &= 1,08 + 0,059X_1 - 0,075X_2 - 0,55X_3 - 0,15X_1X_3 - 0,048X_1X_4 + 0,25X_2X_3 - \\ &- 0,049X_2X_4 - 0,16X_3X_4 - 0,24X_1^2 - 0,22X_2^2 + 0,23X_3^2 - 0,074X_4^2 \ . \end{split}$$

Анализ уравнений регрессии показывает, что на все выходные параметры наибольшее влияние оказывает замасленность осадка и величина рН. По уравнениям регрессии в натуральном масштабе были построены графические зависимости для остаточного объема осадка и дозы отработанной кислоты от исследуемых параметров.

Было установлено, что при кондиционировании маслосодержащего осадка отработанным раствором H_2SO_4 , увеличение pH и температуры приводит к возрастанию остаточного объема осадка. Характер влияния температуры на остаточный объем осадка может быть объяснен изменением структуры осадка, а также форм связи в нем. При увеличении температуры снижается замасленность осадка за счет десорбции частиц масла. Экспериментальные исследования показали, что чем выше замасленность осадка, тем меньше его остаточный объем после кондиционирования отработанным раствором H_2SO_4 .

Результаты исследований процесса кондиционирования осадка растворами растворами H_2SO_4 показали, что объем осадка уменьшается в 6 раз. При этом образуется раствор $Al_2(SO_4)_3$, который может быть использован для очистки сточных вод, содержащих эмульгированные нефтепродукты, что позволит снизить затраты на обработку стоков и уменьшит вредное воздействие на окружающую среду.

- 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 / Т. И. Халтурина, Ю. В. Хомутова, О. В. Чурбакова // Известия вузов. Строительство. 2004. № 12 С. 69 72.

РЕАГЕНТНОЕ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЕ МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ СТОЧНЫХ ВОД Кромская А.С.

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

Сибирский федеральный университет

Утилизация ценных отходов металлургического производства позволяет решать вопросы охраны окружающей природной среды. С учетом химического состава шлаков разрабатываются технологии переработки их на реагенты, которые могут быть использованы в качестве коагулянтов при очистке промышленных стоков. [1-3]

Объектом исследования служили модельные медьсодержащие сточные воды. В качестве сырья для получения раствора коагулянта использовали шлак пирометаллургического производства никеля. Состав шлака был определен с помощью РФА – рентгенофазового анализа и РСА – рентгеноспектрального анализа. В таблице 1 показан фазовый состав образца шлака по данным РФА.

Для полуколичественного PCA применялся метод фундаментальных параметров (волновой рентгенофлуоресцентный спектрометр фирмы Shimadzu XRF-1800).

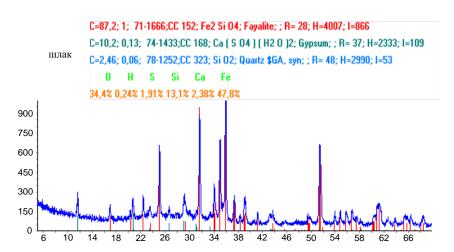


Рис.1 - Рентгенограмма образиа шлака никелевого производства

Таблица	1	Фазовгий	состав по	ланным РФА	Macc 0/2
таошина	1 -	• Фазовыи	состав по	ланным РФА	Macc 70

Formula	Mineral Name	shlak
Fe ₂ SiO ₄	Fayalite	87,2
Ca (SO ₄) (H ₂ O) ₂	Gypsum	10,2
SiO2	Quartz \$GA, syn	2,46

В таблице 2 представлен химический состав образца шлака по данным рентгеноспектрального (РСА) анализа.

Раннее проведенные исследования по возможности получения реагента из гранулированного металлургического шлака [2] путем обработки его серной кислотой, позволили найти оптимальные режимы процесса: доза H_2SO_4 - $0.6\div0.8$ от массы шлака; время перемешивания - $1.5\div3$ часа; температура обработки - $35\div50$ °C.



Таблица 2 - Химический состав шлака по данным РСА, масс. %

Элемент	О	Fe	Si	С	Ca	Al	S	Na
Концен-								
трация	35,9435	27,8176	17,5664	3,8917	3,8464	3,6342	2,3717	1,5378
Элемент	Mg	K	F	Ti	Cu	Ni	Co	Cr
Концен-								
трация	1,3917	0,8663	0,3009	0,196	0,1907	0,1182	0,0958	0,0628
Элемент	Mn	Ba	P	Zn	Sr	Cl	Rb	
Концен-								
трация	0,0561	0,0401	0,0186	0,0216	0,0149	0,0127	0,0043	

Полученный раствор реагента был исследован на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой iCAP-6500 для определения концентрации ионов, перешедших в раствор при обработке металлургического шлака раствором $\rm H_2SO_4$ Как показали результаты исследований раствора, концентрация ионов $\rm Al^{3+}$ составила $\rm 1002,075 \, mr/дm^3$; $\rm Fe^{2+}$ - $\rm 11757,501 \, mr/дm^3$; $\rm Co^{2+}$ - $\rm 11,057 \, mr/дm^3$; $\rm Ni^{2+}$ - $\rm 18.153 \, mr/дm^3$; $\rm Ca^{2+}$ - $\rm 1061,25 \, mr/дm^3$; $\rm Mg^{2+}$ - $\rm 846,253 \, mr/дm^3$; $\rm Si^{4+}$ - $\rm 129,333 \, mr/дm^3$.

С целью выявления коагулирующей способности реагента нами были проведены исследования по изучению технологического процесса очистки медьсодержащих стоков.

Концентрацию ионов меди определяли на атомно-абсорбционном спектрометре 3300 производства фирмы Perkin-Elmer с пламенным атомизатором. Реагентная обработка проводилась следующим образом: сточная вода, содержащая ионы меди, помещалась в емкость, куда подавали раствор реагента и осуществляли перемешивание с помощью магнитной мешалки, в течение 1,5 минут, при этом определялась величина рН с помощью венгерского рН-метра Наппа. Так как среда кислая, то для корректировки до значений в пределах рН = 7,5-7,8, проводилось подщелачивание гидроксидом натрия.

Результаты исследований процесса реагентной обработки модельных стоков, содержащих ионы меди, приведены на рис.2. Обработка результатов экспериментальных данных была проведена в табличном процессоре Excel, что позволило построить графическую зависимость и получить уравнение аппроксимации.

Механизм процесса реагентного обезвреживания медьсодержащих стоков заключается в том, что очистка происходит при переводе ионов меди в нерастворимую форму гидроксида меди-Cu(OH)2, который осаждается совместно с гидроксидами железа и алюминия, образующимися при гидролизе их солей.

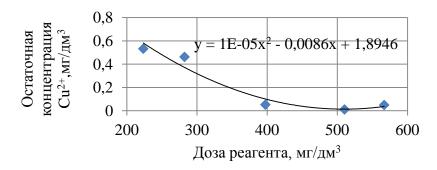


Рис.2 - Зависимость остаточной концентрации Cu²⁺от дозы реагента

Были проведены исследования по изучению процесса седиментации осадка. Результаты эксперимента приведены на рисунке 3.

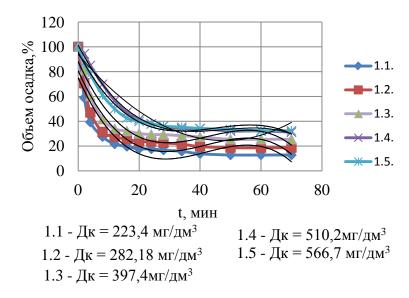


Рис.3 - Зависимость объема осадка от продолжительности отстаивания

Как видно из представленных данных экспериментальных исследований, при оптимальной дозе коагулянта $510,2\,$ мг/дм 3 , объем образующегося осадка V=32,1%. Осадок уплотняется в течение $50\,$ мин. Были определены свойства осадка, которые представлены в таблице 3.

Таблица 3 - Свойства осадка

Влажность W, %	Плотность р, г/см ³	Сухой остаток (105°C), г/дм ³	Остаток после прокаливания $(800\text{C}^{\circ}), \Gamma/\text{дм}^{3}$	Зольность,	ППП, г/дм ³	ППП,	<i>r</i> см/г
99	0,96	9,55	1,93	20,2	7,62	79,8	141,5·10 ¹⁰

Для определения химического состава осадка был проведен термический анализ Исследования проводились на приборе **NETZSCHSTA 449 F1**, в диапазоне 30/20,0 (К/мин)/1000, при использовании программного обеспечения NETZS CH Proteus. Термограмма осадка представлена на графике в виде кривых: ДСК-ТГ (где ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия, мкВ/мг; ТГ – кривая изменения массы, %; ДТГ – дифференциальная термогравиметрическая кривая, %мин) (рисунок 4). Из термограммы видно, что при $t = 126,3^{\circ}$ С и $t = 154,9^{\circ}$ С эндоэффекты характерны для дегидратации, при $t = 182,6^{\circ}$ С термоэффект объясняется наличием в образце осадка кристабалита (α -SiO₂), куприта (α -CuO), и гетита (α -FeOOH), при t = 403,6 термоэффект связан с дегидратацией гетита и переходом его в гематит (Fe₂O₃), при этом возможно образование бемита – $\Delta 1_2$ O₃·H₂O.Термогравиметрические кривые (ТГ) показывают, что основные тепловые эффекты сопровождаются изменением массы образца в зависимости от температуры. При этом остаточная масса составляет $\delta 1,92\%[4]$.

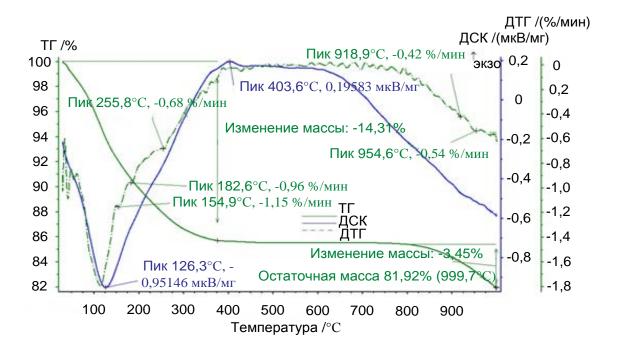


Рис.4 - Термограмма осадка медьсодержащих сточных вод

Различные формы железа типа Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeOOH и алюминия $Al_2O_3 \cdot H_2O$ имеют более высокую внутреннюю и поверхностную энергию, следовательно, и сорбционную способность, что дает основание в дальнейшем провести рециркуляцию осадка в процессе очистки медьсодержащих сточных вод, для его последующей утилизации.

- 1.Халтурина Т.И., Пазенко Т.Я., Пчелкин А.Г. Возможность применения отходов металлургического производства для получения реагента // Мелиорация и водное хозяйство. Серия: Комплексное использование и охрана водных ресурсов. М.: Изд-во ЦБНИТИ, 1989. № 12. С. 49–55.
- 2.Халтурина Т.И., Руденко Т.М. Использование гранулированного металлургического шлака для очистки нефтесодержащих сточных вод // Сборник материалов V Всероссийской научно-практической конференции, «Красноярск, энергоэффективность: достижения и перспективы». 18-19- ноября 2004. г. Красноярск, 2004. С. 206–209.
- 3.Пат. № 2411191, Российская Федерация, МПК CO2F1/52, CO2F1/28, CO2F1/64, CO2F103/04. Коагулянт-адсорбент для очистки промышленных стоков от тяжелых металлов, способ получения коагулянта-адсорбента ДЛЯ очистки промышленных стоков от тяжелых металлов, способ использования коагулянтаадсорбента для очистки промышленных стоков от тяжелых металлов / К.А. Бурков, заявитель: А.И. Дробышев, C.B. Караван, O.A. Пинчук; СПбГУ(RU).; патентообладатель: 200912756/05; СПбГУ(RU);заявки Заявл.20.07.2009; $N_{\underline{0}}$ опубл.10.02.2011. Бюл. № 4. с15
- 4. Термический анализ минералов и горных пород / В.П. Иванова, Б.К. Касатов, Т.Н. Красавина, Е.Л. Розинова. Л.: Недра, 1974. 399 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ НЕФТЕСОДЕРЖАЩИХ СТОЧНЫХ ВОД ПРИ ОБРАБОТКЕ СМЕШАНЫМ КОАГУЛЯНТОМ, ПОЛУЧЕННЫМ ИЗ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ШЛАКА Лысик Э.Я.

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

Сибирский федеральный университет

Для очистки сточных вод, содержащих эмульгированные нефтепродукты, широко применяется реагентная обработка при применении отходов металлургического производства [1,2].

Для изучения химического состава металлургического шлака Норильского ГМК был проведен полуколичественный РФА-рентгенофазовый анализ и РСА-Рентгеноструктурный анализ образца шлака для определения элементного и фазового состава образца. Съемка рентгенограмм осуществлялась на автоматизированном рентгеновском дифрактометрическом оборудовании фирмы ShimadzuXRD-7000S (излучение CuK_{α}). РФА проводился с использованием информационно-поисковой системы рентгенофазовой идентификации материалов (ИПС ФИ), совмещающей качественный и полуколичественный (по методу «корундовых чисел») анализ. Для полуколичественного РСА применялся метод фундаментальных параметров (волновой рентгенофлуоресцентный спектрометр фирмы ShimadzuXRF-1800).

В качестве факторов, от которых зависит эффект очистки были приняты следующие: X_1 - исходная концентрация эмульгированых нефтепродуктов мг/дм 3 , X_2 – доза реагента ,мг/дм 3 , X_3 –рН. Оценочным критерием являлась остаточная концентрация нефтепродуктов, мг/дм 3

Интервалы и уровни их варьирования представлены в таблице 1.

Фактор	Δ	-1,68	-1	0	+1	+1,68
X_1	300	196	400	700	1000	1200
X_2	56	17,92	56	112	168	206,8
X_3	1	6.52	7	8	9	9,68

Таблица 1 – Интервалы и уровни варьирования

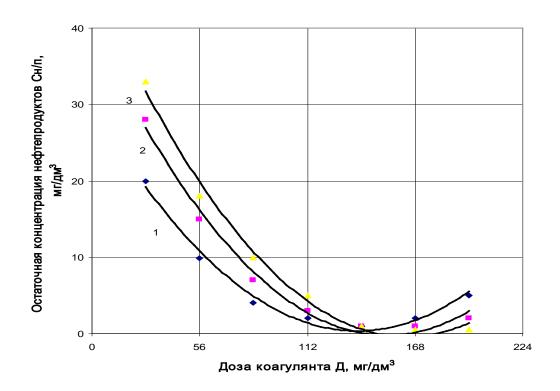
Экспериментальные данные на первом этапе были обработаны по методу Бокса –Хантера, что позволило получить уравнение регрессии в безразмерном масштабе относительно остаточной концентрации нефтепродуктов:

$$Y = 11 - 7.8 X_1 + 3.53 X_3 - 2.83 X_1 X_3 + 5.35 X_1^2 - 6.19 X_2^2;$$

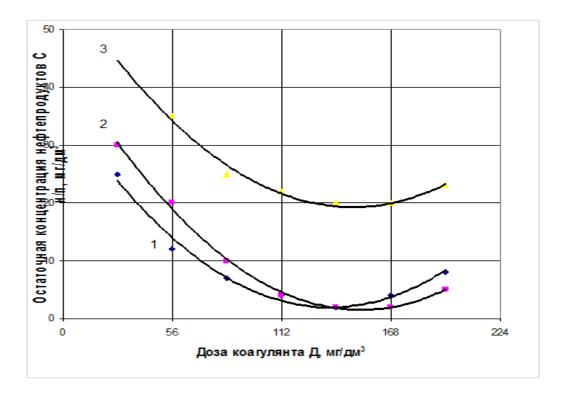
Уравнение было переведено в натуральный масштаб для построения графических зависимостей, показанных на рисунке 1(A, E, B)

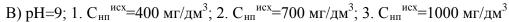
На данных графиках показана зависимость остаточной концентрации нефтепродуктов ($C_{\rm HII}^{\rm oct}$, мг/дм³) от дозы коагулянта (Д, г/г) при разных исходных концентрациях нефтепродуктов ($C_{\rm HII}^{\rm ucx}$, мг/дм³) и величины рН.

A) pH=7;1. $C_{\text{hii}}^{\text{ucx}}$ =400 мг/дм³; 2. $C_{\text{hii}}^{\text{ucx}}$ =700 мг/дм³; 3. $C_{\text{hii}}^{\text{ucx}}$ =1000 мг/дм³



Б) pH=8; 1. $C_{\text{нп}}^{\text{исx}}$ =400 мг/дм³; 2. $C_{\text{нп}}^{\text{исx}}$ =700 мг/дм³; 3. $C_{\text{нп}}^{\text{исx}}$ =1000 мг/дм³





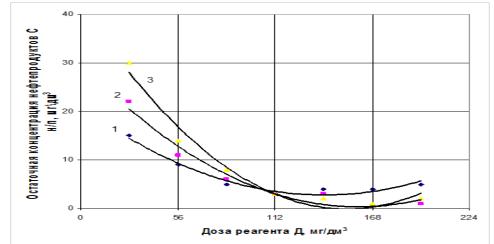


Рис. 1 - Зависимость остаточной концентрации нефтепродуктов (C_{nn}^{ocm} , мг/дм³) от дозы коагулянта (Д, г/г) при разных исходных концентрациях нефтепродуктов (C_{nn}^{ucx} , мг/дм³) и рН

Установлено, что зависимость остаточной концентрации нефтепродуктов при обработке нефтесодержащих стоков полученным из шлака реагентом от его дозы носит нелинейный характер. Внесение реагента дозой до $140~{\rm Mr/дm}^3$ позволяет значительно повысить эффект очистки, свыше $180~{\rm Mr/дm}^3$ — приводит к ухудшению процесса, что связано, вероятно, с перезарядкой поверхности коллоидных частиц, вызванной избытком положительно заряженных ионов металлов, и снижением ее сорбционной способности.

Наиболее оптимальными значениями pH является 7 и 9. При обработке стоков в нейтральных средах, в процессе извлечения отрицательно заряженных частиц масла участвует $Al(OH)_3$,обладающий амфотерными свойствами. В щелочной среде (pH \geq 9) происходит более полное осаждение осадка гидроокисей Ni, Fe, Mg, сорбирующих на своей поверхности отрицательно заряженные частицы масел.

Как видно из рисунка, с увеличением концентрации нефтепродуктов в исходной сточной воде ухудшается эффект очистки, но можно подобрать условия (по дозе реагента и рН), где концентрация нефтепродуктов будет сказываться в меньшей мере.

Результаты проведенных исследований технологического процесса очистки нефтесодержащих сточных вод при обработке их полученным из шлака смешанным коагулянтом позволили определить оптимальные режимы процесса и указали на высокую его коагулирующую способность.

Список литературы

1.Халтурина Т.И., Пазенко Т.Я., Пчелкин А.Г. Возможность применения отходов металлургического производства для получения реагента // Мелиорация и водное хозяйство. Серия: Комплексное использование и охрана водных ресурсов. М.: Изд-во ЦБНИТИ, 1989. № 12. С. 49–55.

2.Пат. № 2053200, Российская Федерация, МПК СО1F7/74, СО2F1/52. Способ получения алюмосодержащего коагулянта / И.Н. Тануров, В.М. Шолохов, Н.М. Макарова, Т.Е. Коновалова; заявитель: Научно-исследовательский и проектно-конструкторский институт металлургической теплотехники цветной металлургии и огнеупоров; патентообладатель: Научно-исследовательский и проектно-конструкторский институт металлургической теплотехники цветной металлургии и огнеупоров; № заявки 92008060/26; заявл.24.11.1992; опубл. 27.01.1996.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ РЕЖИМОВ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ СТОЧНЫХ ВОД ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА Маркин Н.И.

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

Сибирский федеральный университет

Хром и его соединения применяется в различных отраслях промышленности, например в качестве легирующих добавок в металлургии, также в машиностроении при нанесении гальванических покрытий, при изготовлении различных красок, в кожевенном производстве, изготовлении фунгицидов, катализаторов, в деревообрабатывающей, текстильной и др.

Сам по себе хром является химически неактивным металлом, но его соединения очень токсичны. Наиболее токсичными являются соединения шестивалентного хрома, менее - трехвалентные.

На гальваническом производстве, при электролитическом хромировании электролит хромирующей ванны содержит хромовую кислоту, т.е. шестивалентный хром. Чтобы обезвредить сточные воды от ионов хрома, необходимо провести восстановление Cr^{+6} до Cr^{+3} и затем провести реакцию перевода ионов трехвалентного хрома в гидроксид, который затем выпадает в осадок. Важно при этом избежать избытка щелочи, т.к. при этом может произойти растворение полученного гидроксида $\mathrm{Cr}(\mathrm{OH})_3$, обладающего амфотерными свойствами.

В практике чаще всего применяется реагентный метод перевода хрома из шестивалентной формы в трехвалентную, в кислой среде при р $H=2\div 3$ путем добавления кислоты и реагентов - бисульфита натрия или сернистого натрия.

Согласно результатам исследований, представленных в работе [1], можно получить раствор реагента, являющийся смешанным коагулянтом, из металлургического шлака, путем обработки его кислотой.

Для исследований был получен раствор реагента из шлака пирометаллургического производства никеля. Состав шлака был изучен с помощью рентгенофазового анализа, представленный в таблице 1.

Формула	Содержание, %
Fe ₂ SiO ₄	87,2
Ca (SO ₄) (H ₂ O) ₂	10,2
SiO ₂	2.46

Таблица 1 - Фазовый состав по данным РФА, масс. %

При обработке шлака кислотой образуется раствор, являющийся смешанным коагулянтом, содержащий ионы Fe^{2+} , Al^{3+} и активную кремниевую кислоту. Как известно, смешанный коагулянт обладает более эффективными коагулирующими свойствами, позволяющими заметно снизить чувствительность процесса коагуляции к солевому составу и расширить ее зоны.

Объектом исследования служили модельные хромсодержащие сточные воды. Изучение процесса реагентного обезвреживания проводили с использованием раствора реагента, являющегося смешанным коагулянтом.

Реагентная обработка проводилась следующим образом: сточная вода, содержащая ионы хрома, помещалась в емкость, куда подавали раствор реагента, и

осуществляли перемешивание с помощью магнитной мешалки в течение 1,5 минут, при этом определялась величина рН. Величина рН, после реагентной обработки жидкости, доводилась до значения 7,8–8,2, при добавлении раствора NaOH для последующего отделения осадка.

Был проведен плановый эксперимент по методу Бокса–Хантера. В качестве факторов, от которых зависит процесс очистки от ионов шестивалентного хрома, были приняты следующие: X_1 – исходная концентрация ионов Cr^{6+} в стоках, мг/дм³; X_2 – pH; X_3 – доза реагента, мг/дм³.

Выходными параметрами являлись: Y_1 – остаточная концентрация ионов хрома, мг/дм³; Y_2 – объем осадка, %.

Факторы и уровни их варьирования приведены в таблице 2.

Таблица 2 - Факторы и уровни варьирования

Фактор	Интервал	-1,68	-1	0	+1	+1,68
X1, мг/дм ³	30	40,6	65	95	125	145,4
X2	0,5	1,66	2,0	2,5	3,0	3,34
X3, мг/дм ³	1,4	1,2	2,2	3,6	5,0	6,0

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

- для остаточной концентрации и
онов хрома:
$$Y_1$$
 =0,952+7,518· X_1 -10,251· X_3 +2,65· X_1 -0,487· X_2 -46,515· X_3 -8,977· X_1 - X_3 ;

- для объема осадка:

$$Y_2 = 19,348 - 0,68 \cdot X_2 + 1,026 \cdot X_3 - 0,519 \cdot X_1^2 - 0,856 \cdot X_3^2 + 1,338 \cdot X_1 \cdot X_2$$
.

Анализ уравнений регрессии показал, что эффективность очистки в большей степени зависит от дозы реагента и исходной концентрации ионов шестивалентного хрома, и меньше от рН. На объем осадка наибольшее влияние оказывает доза реагента и в меньшей степени рН.

Уравнения регрессии в натуральном масштабе имеют вид:

- для остаточной концентрации и
онов хрома:
$$Y_1=1,065+0,423\cdot Z_1-10,423\cdot Z_3+3,145\cdot 10-3\cdot {Z_1}^2-0,109\cdot {Z_2}^2+3,258\cdot {Z_3}^2-0,214\cdot {Z_1}\cdot {Z_3};$$

- для объема осадка:

$$Y_2 = 21,899-7,449\cdot Z_2+3,87\cdot Z_3-8,045\cdot 10^{-4}\cdot Z_1^2-0,435\cdot Z_3^2+0,064\cdot Z_1\cdot Z_2.$$

По полученным уравнениям регрессии проведена оптимизация диссоциативно – шаговым методом. Регулировочные диаграммы представлены на рисунке 1.

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

Исходная концентрация ионов $Cr^{6+} = 145.4 \text{ мг/дм}^3$

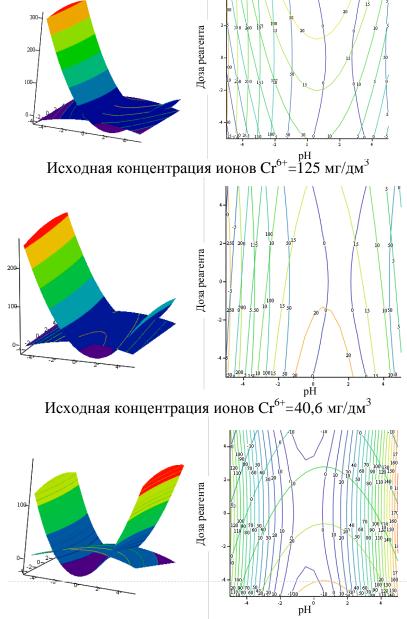


Рис. 1 – Регулировочные диаграммы

Список литературы

1.Халтурина Т.И., Пазенко Т.Я., Пчелкин А.Г. Возможность применения отходов металлургического производства для получения реагента. Мелиорация и водное хозяйство Россия, 1989. № 12. С. 49–55.

CO2F1/52, CO2F1/28, 2.Пат. № 2411191, Российская Федерация, МПК CO2F1/64, CO2F103/04. Коагулянт-адсорбент для очистки промышленных стоков от металлов, способ получения коагулянта-адсорбента ДЛЯ очистки промышленных стоков от тяжелых металлов, способ использования коагулянтаадсорбента для очистки промышленных стоков от тяжелых металлов / К.А. Бурков, А.И. Дробышев, Караван, СПбГУ(RU).; C.B. O.A. Пинчук; заявитель: $\underline{\mathcal{N}\underline{o}}$ 200912756/05; Заявл.20.07.2009; патентообладатель: СПбГУ(RU);заявки опубл.10.02.2011. Бюл. № 4. с15

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ УДАЛЕНИЯ ФОСФОРА ИЗ СТОЧНЫХ ВОД Музыкантова К.И.

научный руководитель канд. хим. наук Колова А.Ф.

Сибирский федеральный университет

Особенность настоящего периода в развитии техники и технологии очистки сточных вод заключается в изменении приоритетов в оценке качества очищенной воды. В качестве основных определяющих показателей выступают соединения азота, а также соединения фосфора (общий и ортофосфаты). Эти биогенные элементы возбуждают процессы эвтрофикации в водных объектах.

Одним из постоянных источников поступления биогенных загрязняющих веществ в водные объекты являются городские сточные воды, содержащие высокие концентрации органических и минеральных веществ [1].

Практически повсеместное распространение для очистки городских сточных вод получил биологический метод, обладающий рядом несомненных экологических достоинств. В процессе биологической очистки происходит деструкция органических загрязнений до углекислого газа и воды. Образующиеся при этом органические осадки и избыточный активный ил могут использоваться в качестве удобрений или источника энергии. Однако общепринятая технология, по которой работает большинство канализационных очистных сооружений России, не обеспечивает удаление азота и фосфора до требуемых нормативов.

Для удаления фосфора из сточных вод могут использоваться физико-химические, биологические и комбинированные методы.

Сущность физико-химического метода заключается в образовании нерастворимых соединений фосфора и выведении их из системы в виде осадка. В качестве реагентов используют разнообразные соединения железа и алюминия. При этом реагенты могут быть введены: на стадии механической очистки, в сооружения биологической очистки, а также на стадии доочистки [2].

Биологический метод удаления фосфора (P) основан на сочетании в биологических реакторах аэробных и анаэробных условий и формировании культуры ила с высоким содержанием фосфат – аккумулирующих бактерий.

Комбинированный метод [3,4] основан на способности живой клетки в анаэробных условиях выделять в окружающую среду фосфор. По этой схеме сточная жидкость проходит полную биологическую очистку, а иловая смесь, обогащенная ионами фосфора, направляется в сооружение (чаще всего илоуплотнитель), где находится в анаэробных условиях в течение 10-30 часов. При этом фосфор выделяется в воду. Уплотненный активный ил возвращается в аэротенк, где в присутствии питательного субстрата, поступающего со сточной жидкостью, и растворенного кислорода начинает «жадно» поглощать фосфор. Иловая вода из илоуплотнителя, обогащенная фосфатами, направляется в отстойники физико-химической очистки и обрабатывается известью с целью осаждения кристаллов солей ортофосфорной кислоты, после чего смешивается с очищаемой водой, поступающей на очистные сооружения.

Целью нашей работы является выбор наиболее оптимального варианта реконструкции действующих очистных сооружений города N. На первом этапе работы была проанализирована эффективность работы действующих сооружений. В состав исследуемых очистных сооружений входит: две решетки - дробилки типа РД-600, два отделения песколовки с круговым движением воды диаметром 6 м, два первичных

радиальных отстойников диаметром 18 м, две секции трехкорридорного аэротенка вытеснителя, четыре вторичных радиальных отстойников диаметром 18 м. Доочистка воды производится на двух барабанных сетках марки EC1,5*3 производительностью 15000м^3 /сут. и на шести фильтрах с зернистой загрузкой размерами 6*6м. Сточная вода обеззараживается хлорированием.

Осадок первичных отстойников и избыточный ил обрабатывается в аэробном стабилизаторе, в качестве которого принят четырех коридорный аэротенк, осадок уплотняется в илоуплотнителях диаметром 6 м, а затем обезвоживается на иловых полях.

Показатели качества очищенной воды за период с марта по декабрь и отклонения от установленных нормативов на сброс приведены на рисунках (1,2).

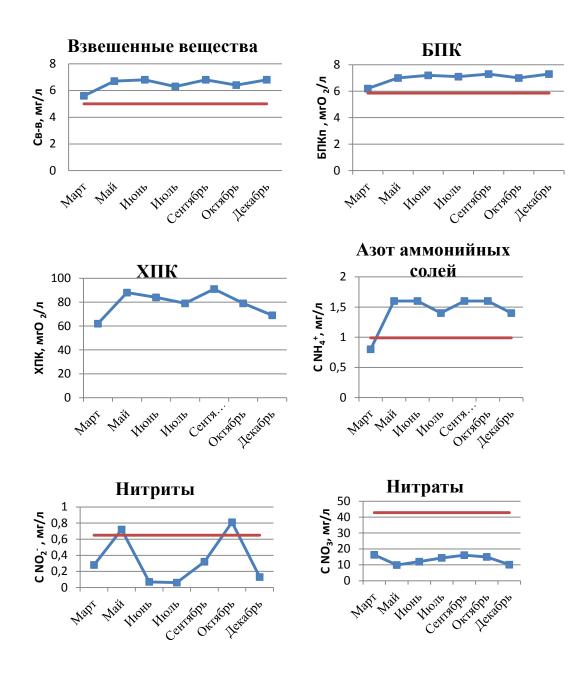


Рис. 1 – Показатели качества очищенной воды (взвешенные вещества, БПК, XПК, азот аммонийных солей, нитриты, нитраты)

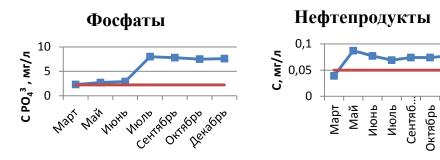


Рис. 2 – Показатели качество очищенной воды (фосфаты, нефтепродукты) НДС ————

Условные обозначения к рисункам 1,2: Фактическое значение

Как видно из приведенных данных, концентрация взвешенных веществ в очищенной воде за период наблюдения превышает установленный норматив на 30%, содержание азота аммонийных солей на 50%, фосфатов – в 3-4 раза, БПК $_{\rm II}$ – на 30%, нефтепродуктов – на 40%. Содержание нитратов ниже установленных нормативов свидетельствует о недостаточно глубокой нитрификации. Наибольшее превышение установленных нормативов наблюдается по содержанию фосфатов. Очевидно, что для достижения установленных норм по качеству очищенной воды необходимо реконструкция блока биологической очистки и доочистки.

При выборе технологической схемы реконструкции очистных сооружений целесообразно рассмотреть следующие варианты:

- **1 вариант.** Для удаления азота в аэротенке обеспечивается чередование аэробных и анаэробных зон, для удаления фосфора на стадии третичной очистки вводится реагент.
- **2 вариант.** Аэротенки реконструируем с целью обеспечения процессов биологической нитрификации, денитрификации и дефосфотации. Для снабжения анаэробной зоны легко окисляемой органикой один из первичных отстойников переводим в режим ацидофикации.
 - 3 вариант. Реконструкция по комбинированной схеме.

Во всех вариантах реконструкции предусматриваем замену решеток - дробилок на тонкопрозорчатые решетки и обеззараживание хлорированием на УФ облучение.

- 1. Жмур, Н. С. Технологические и биологические процессы очистки сточных вод на сооружениях саэротенками / Н. С. Жмур. М изд-во Акварос, 2003. 507 с.
- 2. Серпокрылов, Н. С. Физико-химические методы дефосфотации биологически очищенных сточных вод // Изв. Вузов: Строительство. 2002. №6.
- 3. Описание изобретения к пат. 784754. Способ биохимической очистки сточных вод, содержащих фосфор. Д.В.Левин, Д.Д. Топол, А.Г. Тарнэй. М. Юг*. C02P3/30.Опубл.30.11.80.
- 4. Павкина О.М. Охрана водных бассейнов от загрязнений: Сб. мат. Междунар. науч.-прак. конф. Состояние биосферы и здоровье людей, Пенза, 27-28 ноября 2001 г. / О.М. Павкина, Т.А. Бойко, Н.М. Гребенникова, К.В. Мельников -Пенза, 2001.-с. 131-134.

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ ХРОМСОДЕРЖАЩИХ СТОЧНЫХ ВОД РЕАГЕНТНЫМ МЕТОДОМ

Николаева Р.Д.

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

Сибирский федеральный университет

Подавляющее большинство металлообрабатывающих предприятий в своем составе имеют гальванические цеха или технологические участки нанесения гальванопокрытий. Одним из токсичных компонентов гальванического производства является Cr^{6+} . В практике очистки хромсодержащих стоков наибольшее применение находит реагентный метод обработки сульфатом FeSO_4 [1,2].

Целью данной работы являлось изучение процесса реагентного обезвреживания хромсодержащих сточных вод для выбора оптимальных режимов обработки.

Эксперименты по очистке хромсодержащих стоков на первом этапе были поставлены по ротатабельному плану второго порядка Бокса-Хантера. В качестве факторов, от которых зависит процесс очистки были приняты следующие: X_1 – исходная концентрация Cr^{6+} , мг/дм³; X_2 – pH; X_3 – доза FeSO_{4-} , мг/дм³. Оценочным критерием являлась остаточная концентрация ионов хрома, мг/дм³. Параметры плана приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Факторы и интервалы 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	1,5	1,16
X_3	100	518	450	350	250	182

Факторы и уровни их варьирования были выбраны на основе предварительных экспериментов

По полученным данным составлено уравнение регрессии относительно остаточной концентрации ионов хрома, \hat{Y} :

$$Y_{1} = 0.129 + 0.74X_{1} - 0.076X_{2} - 0.715X_{3} - 0.124X_{1}X_{2} + 0.084\tilde{O}_{2}\tilde{O}_{3} + 0.65X_{1}^{2} - 0.35X_{2}^{2} + 0.492X_{3}^{2}$$

Уравнение было исследовано аналитически по критерию Стьюдента для уровня значимости p=0,05. Проверка адекватности по критерию Фишера показала, что оно адекватно эксперименту.

На втором этапе результаты исследований были обработаны по методу Брандона.

$$\hat{Y} = k \cdot f_1 \cdot (X_1) \cdot f_2 \cdot (X_2) \cdot f_3 \cdot (X_3)$$

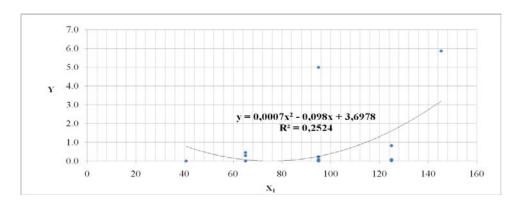
где $f_k(x_k)$ – зависимость выходного параметра от k-того параметра входа; k – поправочный коэффициент, равный среднему значению y-выборки.

По результатам обсчета было получено общее соотношение:

$$\widehat{Y} = 0,67 \cdot (0,0007 \cdot X^2 - 0,098 \cdot X + 3,6978) \cdot (0,00004 \cdot X^2 - 0,0359 \cdot X + 7,8417) \cdot (-1,8146 \cdot X^2) + 7,1061 \cdot X - 5,9772)$$

Анализируя уравнение следует отметить, что наибольшее влияние на эффект очистки при реагентной обработке хромсодержащих сточных вод оказывают величина рН среды и доза реагента.

В ходе обсчета для определения порядка полинома по эмпирической линии регрессии методом Брандона были построены следующие графические зависимости, представленные на рисунках 1-3.



Puc.1 – Зависимость остаточной концентрации $Cr^{6+}(Y)$ от исходной концентрации $Cr^{6+}(X_I)$

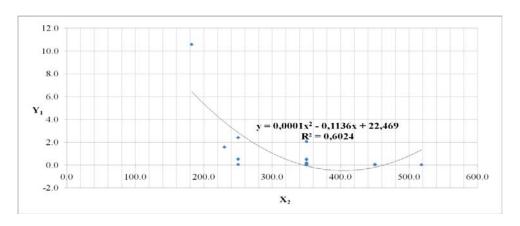
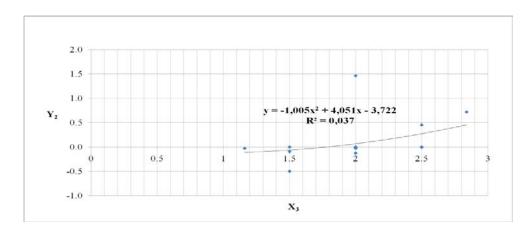


Рис. 2 – Зависимость выборки Y_1 от дозы реагента (X_2)



Puc.3 – Зависимость выборки Y_2 от величины $pH(X_3)$



Как видно из рисунков 1-3 оптимальная доза реагента $FeSO_4$, составляет 5,5 мг на 1 мг шестивалентного хрома.

Химическое взаимодействие хромсодержащих стоков и реагента $FeSO_4$ определяется кинетикой окислительно-восстановительного процесса и дальнейшим их переводе в нерастворимые вещества при добавлении щелочи для корректировки pH и непосредственном осаждении труднорастворимых соединений и описывается следующими уравнениями:

Были проведены исследования для изучения состава осадка термогравиметрическим методом. Термограмма осадка снималась на приборе NETZSCH STA 449F1 в режиме: ДСК-ТГ, в атмосфере A_2 , в диапазоне 30/20.0 (К/мин)/1000.

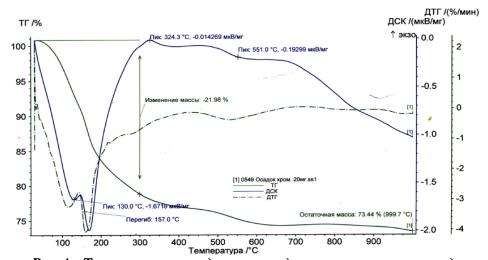


Рис.4 - Термограмма осадка хромсодержащих сточных вод

На термограмме осадка (рис. 4) на кривой ДСК наблюдаются два эндотермических эффекта: $t=130^{\circ}\mathrm{C}$, $t=170^{\circ}\mathrm{C}$, относящихся к дегидратации гипса, первый эффект объясняется удалением 1,5 молекул воды, второй – оставшейся 0,5 молекулы воды. При этих эффектах ($CaSO_4 \cdot 2H_2O \rightarrow CaSO_4 + 2H_2O$) масса образца уменьшается на 21,98 % (кривая ТГ). Экзотермический эффект при $t=324,3^{\circ}\mathrm{C}$ связан с окислением FeO до Fe_2O_3 . Термические эффекты при $t=450^{\circ}\mathrm{C}$ и $t=550^{\circ}\mathrm{C}$, свидетельствуют о наличии в образце гетита (α FeOOH), а при $t=551^{\circ}\mathrm{C}$ возможен переход Fe_3O_4 из ферромагнитного состояния в парамагнитное, термический эффект при $t=700^{\circ}\mathrm{C}$ указывает на наличие карбоната кальция [3].

- 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.
- 3. Иванова В.П., Касатов Б.К., Красавина Т.Н., Розинова Е.Л. Термический анализ минералов и горных пород / Л.: Недра, 1974, с 399.



ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА КОНДИЦИОНИРОВАНИЯ НЕФТЕСОДЕРЖАЩЕГО ОСАДКА ВЕРМИКУЛИТОМ Орлова М.М.

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

Сибирский федеральный университет

Для интенсификации процесса обезвоживания осадков промышленных сточных применение вспомогательных веществ, которые вод известно являются тонкодисперсными, проницаемыми для жидкости материалами, не изменяющими заряда частиц осадка и создающими крупнопористую структуру [1-3]. В качестве Размановского материала исследовался вермикулит месторождения, расположенного на территории Красноярского края. Химический анализ вермикулита представлен в таблице 1.

Таблица	1 – Химический	анализ	вермикулита

Наименование параметра	Химический состав вещества в % соотношении						
Химическое вещество	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	
Содержание вещества в %	34,06	1,00	13,38	5,72	0,61	14,25	
Химическое вещество	MgO	MnO	Na ₂ O	P_2O_5	H ₂ O		
Содержание вещества в %	22,31	0,60	0,65	0,42	7,00		

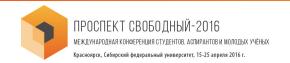
Определение фракционного состава осуществлялось методом ситового анализа. Результаты исследований представлены в табл. 2.

Таблица 2 – Фракционный состав вермикулита

Наименование	d	Фракционный состав в % соотношении						
параметра		-						
Калибр сита, мм	30	25	20	15	10	8	5	
Содержание фракции, %	2,3	3,6	1,9	2,5	3,3	7,5	8,4	
Калибр сита, мм	3	3 2,5 1,25 0,5 0,3 0,14						
Содержание фракции, %	7,8	6,3	10,1	18,6	16,8	10,9		

Для исследований был взят вермикулит с d=2,5 мм.

На приборе NETZSCH STA 449 F1, в диапазоне 30/20,0 (к/мин)/1000 в режиме ДСК-ТГ был проведен дифференциально-термический анализ для изучения состава вермикулита. На рис.1 представлена его термограмма. Как видно из рисунка 1 на кривой ДСК наблюдается широкий пик, связанный с перестройкой кристаллической решетки при нагревании вермикулита.



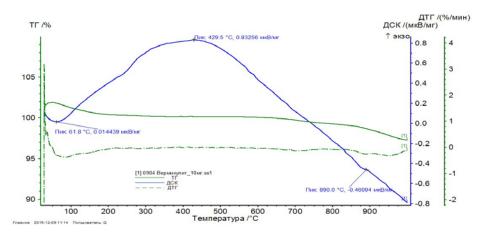


Рис.1 - Термограмма вермикулита

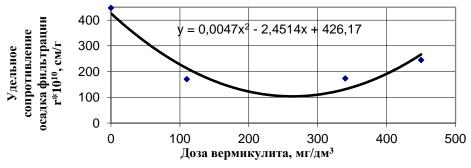
Эксперимент проводился следующим образом. В емкости наливался равный объем натурного осадка (500 мл), добавлялся вермикулит в различных дозах, в зависимости от массы вещества сухого остатка (0,4%, 1,25%, 1,66%), перемешивался в течение 5 минут. Затем отстаивали 1,5 часа и определяли свойства обработанного осадка. Результаты исследований представлены в табл. 3.

Осадок	Сухое вещество, г/дм ³	Удельное сопротивление осадка фильтрации, см/г	Доза, мг/ дм ³	Доза в % от массы сух. вещества
Исходный	27,34	447,76	-	-
№ 1	29,97	170,65	110	0,4
№2	61,43	173,62	340	1,25
№3	72,41	245,06	450	1,66

Таблица 3 – Свойства осадка

По данным табл. 3 видно, что оптимальной дозой является 110 мг/дм³ или 0,4% от массы сухого вещества осадка. При этой дозе удельное сопротивление фильтрации снижается в 2,6 раза, увеличивается плотность и зольность осадка, то есть процентное содержание сухого вещества увеличивается, а замасленность уменьшается.

Обработка результатов экспериментальных данных была проведена в табличном процессоре Excel, что позволило построить графические зависимости и получить уравнение аппроксимации (рис.2).



Puc.2 - Зависимость удельного сопротивления осадка фильтрации от дозы вермикулита

Термограммы осадков исходного и обработанного вермикулитом представлены на рис.3 и 4.

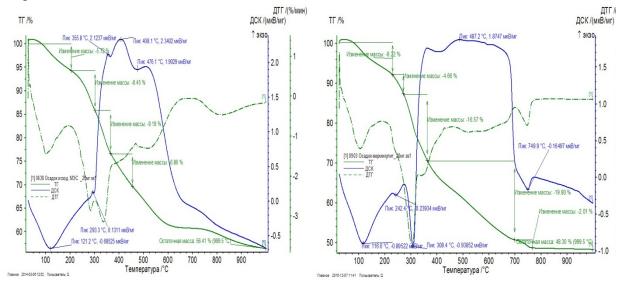


Рис.3 – Термограмма исходного осадка

Puc.4 – Термограмма осадка, обработанного вермикулитом

При сопоставлении термограмм исходного осадка и осадка обработанного вермикулитом эндоэффекты при $t=121,2^{\circ}$ С и t=116,6С показывают удаление слабосвязанной воды, при $t=293,3^{\circ}$ С (рис.3) и $t=310^{\circ}$ С (рис.4) эффекты характерны для дегидратации, то есть потеря сорбционной воды при нагревании $Al(OH)_3$ и переход в бемит AlOOH; при $t=749,9^{\circ}$ С— наблюдается разложение $CaCO_3$. Экзоэффекты при $t=355,8^{\circ}$ С и $t=408,1^{\circ}$ С указывают на полиморфный переход окисигидратных форм алюминия, при $t=242,4^{\circ}$ С термоэффект соответствует кристобалиту SiO_2 .

Термогравиметрические кривые (ТГ) показывают, что все основные тепловые эффекты сопровождаются изменением массы образцов осадка. Для осадка, обработанного присадочным материалом – вермикулитом наблюдается термический эффект при t=749,9°C, характерный для разложения карбонатов, в отличии от исходного осадка. Остаточная масса осадка, обработанного вермикулитом составляет 48,3%, в то время как для исходного осадка - 60,83%, что указывает на изменение его свойств.

Уставлено, что обработка осадка вермикулитом позволяет снизить удельное сопротивление фильтрации в 2,6 раза за счет формирования жесткого скелета на фильтровальной перегородке и увеличить плотность осадка. В дальнейшем обезвоженный осадок может быть использован в качестве пластифицирующих добавок к строительным материалам.

- 1.Туровский И.С. Обработка осадков сточных вод// М. Стройиздат, 1988, с. 146
- 2.Большаков А.А. Использование местных минеральных и органических ресурсов в водоподготовке и очистке сточных вод//Известия ВУЗов, сер. «Строительство», 2002-вып. 8, с.80-84
- 3.Халтурина Т.И. Интенсификация процесса обезвоживания осадков металлообрабатывающих предприятий//Журнал Известия ВУЗов, сер. «Строительство», 2004, №12, с. 69-72

ИССЛЕДОВАНИЕ КРИОГЕНЕЗА ОСАДКОВ НЕФТЕСОДЕРЖАЩИХ СТОЧНЫХ ВОД

Селезнева В.А.

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

Сибирский федеральный университет

Улучшить процесс транспортировки и утилизации осадка помогает дополнительное его обезвоживание. Кондиционирование проводят с целью подготовки осадка и обеспечения нормальной эксплуатации установок.

Известно [1], что для увеличения водоотдающей способности осадков необходимо изменить их физико-химическую структуру. Наиболее эффективное изменение структуры осадка для улучшения его водоотдачи происходит при криогенной обработке в естественных условиях. [2]

При очистке сточных вод, содержащих эмульгированные нефтепродукты металлообрабатывающих предприятий с использованием коагулянта $Al_2(SO_4)_3$ образуется осадок.

Для исследования состава и структуры осадка был проведен рентгенофазовый анализ на дифрактометре «D8-ADVANCE», немецкой фирмы «Bruker-ASX». Дифрактограмма осадка показана на рис. 1.

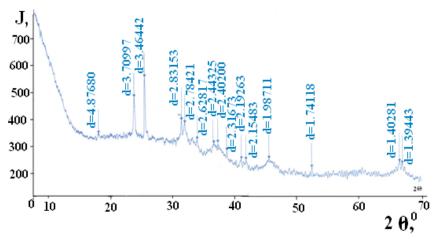


Рис.1 – Дифрактограмма исходного осадка

Как следует из дифрактограммы (рис. 1) осадок представлен в основном полимерными модификациями оксида алюминия, то есть гиббситом, байеритом и бемитом, на что указывают линии с d=3,70; d=3,46; d=2,62; d=2,40; d=1,40. А линии при d=2,83; d=1,98; характерны для соединений кальция $CaCO_3$, $CaSO_4$, так как после коагуляционной обработки величина рН доводилась до значения 7,5 при добавлении суспензии известкового молока для последующего отделения осадка. Рентгенофазовый анализ показал, что линии с d=4,87; d=1,98; соответствуют кварциту SiO_2 . Дифрактограмма указывает на то, что степень упорядоченности осадка низкая, осадок находится в аморфном виде. И представляет собой скоагулированный коллоид гидроокси алюминия c адсорбированными частицами эмульгированных нефтепродуктов и взвешенных веществ.

Дифференциально-термический анализ осадка был выполнен 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.

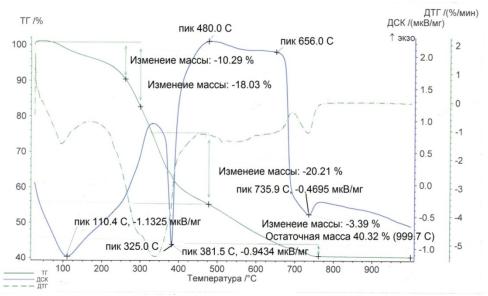


Рис.2 – Термограмма натурного осадка

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

На кафедре Инженерные системы зданий и сооружений ИСИ СФУ были проведены исследования по изучению процесса криогенеза с целью более полного представления о методе замораживания.

Эксперимент проводили следующим образом: брали фарфоровые чашки, в которые заливали равный объём разных осадков и фиксировали глубину промерзания через определённые промежутки времени при различных температурах в естественных условиях; также фиксировали глубину промерзания при одной температуре, но разной скорости ветра.

На рисунках 3, 4 представлены графические зависимости кинетики замораживания осадка при разных значениях температуры и замасленности.

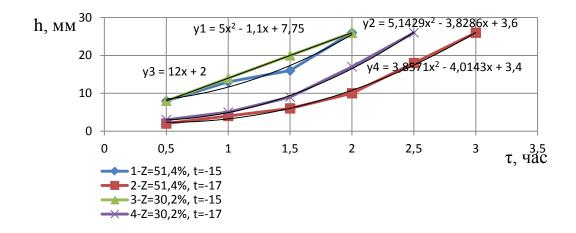


Рис.3 – Графические зависимости кинетики замораживания осадка

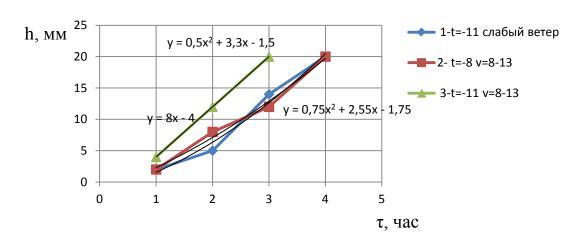


Рис.4 – Графические зависимости кинетики замораживания осадка

Как видно из графических зависимостей на кинетику замораживания осадка влияет замасленность и условия криогенеза.

Было изучено изменение свойств маслосодержащего осадка при замораживании в естественных условиях. В таблице 1 представлены экспериментальные данные.

Таблица 1 – Свойства маслосодержащего осадка в зависимости от условий замораживания

	Условия замораживания при t, °C							
Свойство осадка	Mayayyy	-8	-8	-12	-18	-30		
	Исходный	v=2 m/c	v = 2.5 m/c	v = 1.8 m/c	v = 2,1 m/c	v=1,4 m/c		
Влажность, %	98	85	90	83,4	75,4	82		
Плотность, $\Gamma/\text{см}^3$	1,0	1,14	1,1	1,13	1,13	1,15		
Удельное сопротивление фильтрации r·10 ⁻¹⁰ , см/г	690	69	73	71	39,6	45		
Замасленность,%	51,4	47,9	48,3	46	42	47		
Объём осадка, %	100	18	19	15	13	17		

Как видно из таблицы 1, при замораживании маслосодержащего осадка и последующем оттаивании происходит уменьшение влажности на 20%, удельного

сопротивления осадка фильтрации в 10-18 раз, замасленности на 5-9%, объёма осадка в 6-8 раз, наблюдается увеличение плотности, что объясняется изменением структуры осадка.

- 1. Чурбакова О. В. Обработка и утилизация осадков сточных вод металлообрабатывающих предприятий // Автореферат диссертации на соиск. уч. степени к.т.н., г. Новосибирск, 2001г, 22с.
- 2.Халтурина Т. И. , Чурбакова О. В., Колдырев Е. В. Интенсификация обезвоживания осадка сточных вод металлообрабатывающих предприятий // Журнал Известия ВУЗов «Строительство» . №9. 2012. с. 66-72

ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ ХРОМСОДЕРЖАЩИХ СТОЧНЫХ ВОД ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ СМЕШАННОГО КОАГУЛЯНТА ПОЛУЧЕННОГО ИЗ ШЛАКА ПИРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА НИКЕЛЯ Сысоева Е.А.

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

Сибирский федеральный университет

Соединения шестивалентного хрома, содержащиеся сточных водах металлообрабатывающих предприятий, гальванического производства облают 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, применен реагент полученный из металлургического шлака никелевого производства, который можно использовать для обезвреживания хромсодержащих сточных вод. С помощью атомно-эмиссионном спектрометра с индуктивно-связанной плазмой іСАР-6500 был определен состав реагента: ионов $\mathrm{Al^{3+}}\ 1002,075\ \mathrm{mr/дm^3};\ \mathrm{Fe^{2+}}\ -\ 11757,501\ \mathrm{mr/дm^3};\ \mathrm{Co^{2+}}\ -\ 11,057\ \mathrm{mr/дm^3};\ \mathrm{Ni^{2+}}\ -\ 18,153\ \mathrm{mr/дm^3};\ \mathrm{Ca^{2+}}\ -\ 1061,25\ \mathrm{mr/дm^3};\ \mathrm{Mg^{2+}}\ -\ 846,253\ \mathrm{mr/дm^3};\ \mathrm{Si^{4+}}\ -\ 1061,25\ \mathrm{mr/m^3};\ \mathrm{Mg^{2+}}\ -\ 1061,25\ \mathrm{$ $129,333 \text{ мг/дм}^3$.

Реагент получали путем обработки гранулированного металлургического шлака серной кислотой в течение 3 часов; при температуре обработки 35°C.

В качестве факторов, от которых зависит эффект очистки были приняты следующие: X_1 - исходная концентрация Cr^{6+} , мг/дм 3 , X_2 – pH, X_3 – доза реагента, мг/дм 3 .

Фактор	Δ	+1,68	+1	0	-1	-1,68
X_1	30	145,4	125	95	65	40,6
X_2	0,5	3,34	3,0	2,5	2,0	1,66
X_3	164,61	705,45	587,88	423,27	258,66	141,09

Таблица 1 – Интервалы и уровни варьирования

При обработке данных планового эксперимента по методу Бокса-Хантора были получены уравнения регрессии:

- для остаточной концентрации и
онов хрома:
$$Y_1$$
 =0,952+7,518· X_1 -10,251· X_3 +2,65· X_1 -0,487· X_2 -46,515· X_3 -8,977· X_1 - X_3 ;

- для объема осадка:

$$Y_2 = 19,348 - 0,68 \cdot X_2 + 1,026 \cdot X_3 - 0,519 \cdot X_1^2 - 0,856 \cdot X_3^2 + 1,338 \cdot X_1 \cdot X_2$$
.

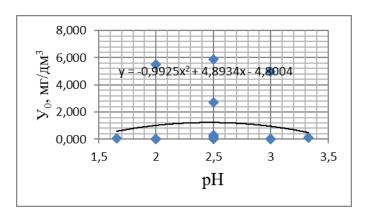
Как видно из уравнений, на эффективность очистки на остаточную концентрацию наибольшее степени влияние оказывает доза реагента и исходная концентрация, на объем осадка в большей степени влияет доза реагента, и в меньшей степени рН.

На втором этапе данные были обработаны по методу Брандона для определения оптимальных условий, позволившие получить нелинейную функцию вида:

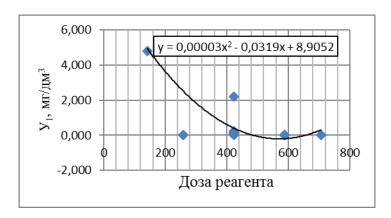
$$y=kf_1(X_1) f_2(X_2) f_3(X_3),$$

где $f_{\kappa}(X_{\kappa})$ — зависимость выходного параметра от параметра входа; k — поправочный коэффициент, численно близкий к среднему значению у — выборки.

После обсчета и построения графических зависимостей (рисунок1, 2, 3) получены соотношения по остаточной концентрации ионов хрома от варьируемых параметров:



Puc.1 – Зависимость нормализованных значений остаточной концентрации от pH



Puc.2 – Зависимость нормализованных значений остаточной концентрации от дозы коагулянта

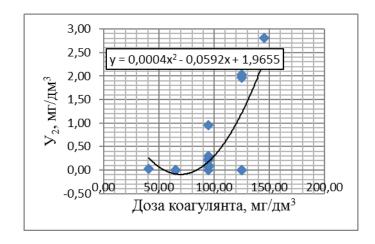
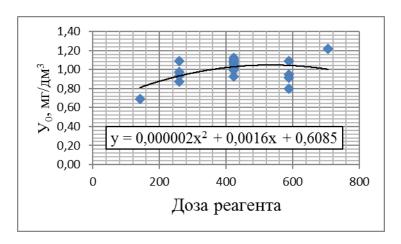


Рис.3 – Зависимость нормализованных значений остаточной концентрации от исходной концентрации ионов хрома

 $y=1,28\cdot(-0,9925x^2+4,8934x-4,8004)\cdot(0,00003x^2-0,0319x+8,9052)\cdot(0,0004x^2-0,0592x+1,9655)$

На рисунке 4-6 представлены графические зависимости объема осадка от варьируемых параметров для получения математической модели



Puc. 4 – Зависимость нормализованных значений объема осадка от дозы коагулянта

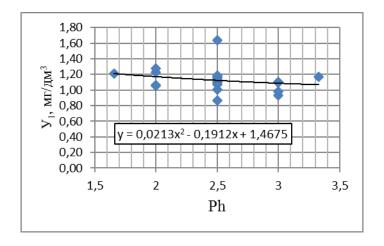


Рис.5 – Зависимость нормализованных значений объема осадка от рН

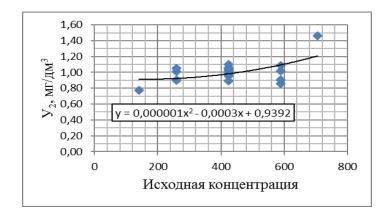


Рис. 6 – Зависимость нормализованных значений объема осадка от исходной концентрации ионов хрома

 $y=1,28 \ (0,000002x^2+0,0016x+0,6085) \cdot (0,0213x^2-0,1912x+1,4675) \cdot (0,000001x^2-0,0003x+0,9392)$

После реагентной обработки хромстоков и последующей корректировки величины рН образуется осадок. Были проведены исследования по изучению динамики процесса седиментации осадка, по полученным результатам построены графические зависимости, представленные на рисунке 7 для определения оптимального значения продолжительности отстаивания.

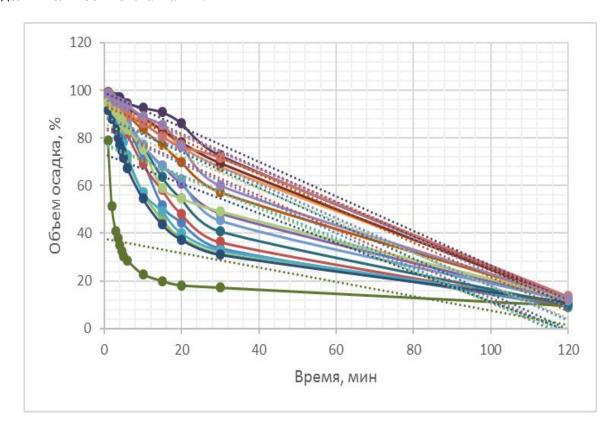


Рис. 7 – Зависимости объема осадка от продолжительности отстаивания

Были определены также свойства осадка, которые показаны в таблице 2.

Таблица 2 – Свойства осадка

Влажность W, %	Плотность 3 ρ, г/см	Сухой остаток (105) г/дм ³	Остаток после прокаливания (900), г/дм ³	Зольность,	ППП, г/дм ³	ППП, %	г,см/г
98	0,97	25,8	15,2	58,9	10,6	41,09	94,4·10 ¹⁰

Результаты исследований при планировании эксперимента по методу Бокса-Хантера и обсчет полученных данных по методу Брандона позволили определить оптимальные режимы по величине рH=2,5 и дозе реагента равной 475 мл/дм 3 . Данные по изучению свойств осадка можно использовать для разработки технологии утилизации.

Список литературы

1.Халтурина Т.И., Пазенко Т.Я., Пчелкин А.Г. Возможность применения отходов металлургического производства для получения реагента // Мелиорация и водное хозяйство. Серия: Комплексное использование и охрана водных ресурсов. М.: Изд-во ЦБНИТИ, 1989. № 12. С. 49–55.

2.Пат. № 2053200, Российская Федерация, МПК СО1F7/74, СО2F1/52. Способ получения алюмосодержащего коагулянта / И.Н. Тануров, В.М. Шолохов, Н.М. Макарова, Т.Е. Коновалова; заявитель: Научно-исследовательский и проектно-конструкторский институт металлургической теплотехники цветной металлургии и огнеупоров; патентообладатель: Научно-исследовательский и проектно-конструкторский институт металлургической теплотехники цветной металлургии и огнеупоров; № заявки 92008060/26; заявл.24.11.1992; опубл. 27.01.1996.

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ОБЕЗВОЖИВАНИЯ ОСАДКОВ СТОЧНЫХ ВОД ПРЕДПРИЯТИЙ МЕТАЛЛООБРАБОТКИ Уарова А.Н.

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

Сибирский федеральный университет

Предотвращение загрязнения водоемов промышленными сточными водами и их осадками приобретает в настоящее время большое значение для окружающей природной среды. Актуальность данной работы заключается в том, что в связи с разнообразием состава, свойств осадков сточных вод металлообрабатывающих предприятий необходима разработка, современных методов и сооружений.

Известно, что применение коагулирующего действия звуковых волн улучшает водоотдающие свойства осадков [1]. Экспериментальные исследования по нахождению оптимальных параметров виброакустической обработки осадков, были проведены с использованием аппарата, создающего упругие колебания звукового диапазона, состоящего из электронного блока, к которому присоединены два спаренных преобразователя, оборудованных мембранами. С помощью переключателей для управления амплитудой микровибрации и импульсной модуляции частоты осуществлялся переход с одного диапазона на другой.

Прибором «Витафон», исследуемый осадок подвергали виброакустической обработке при разных режимах: 1) режим: нижняя частота 60 Γ ц- 0,8 к Γ ц, верхняя частота 3 Γ ц-18к Γ ц; 2) режим: нижняя частота 30 Γ ц- 0,3 к Γ ц, верхняя частота 3 Γ ц-18к Γ ц; 3) режим: нижняя частота 60 Γ ц- 0,8 к Γ ц, верхняя частота 1 Γ ц-9к Γ ц; 4) режим: нижняя частота 30 Γ ц- 0,3 к Γ ц, верхняя частота 1 Γ ц-9к Γ ц.

Посредством непрерывно меняющейся звуковой частоты аппарат контактным способом возбуждал микровибрацию частиц осадка. В результате вибрации, частицы масел, содержащиеся в осадке слипались, что значительно облегчало последующее их отделение.

Методика проведения эксперимента заключалась в том, что брали 150 мл совместного осадка маслоэмульсионных и кислотно-щелочных сточных вод (МЭС+КЩ) предварительно медленно перемешанного, наливали в емкость для исследования, герметично закрывали и осуществляли виброакустическое воздействие на осадок, устанавливая исследуемый режим и время контакта, после чего определяли свойства осадка. Затем с другой порцией осадка также осуществляли виброакустическое воздействие, а затем добавляли катионный флокулянт «праестол 150-TR» повторно перемешивали в течение 1,5 минут и определяли свойства осадка.

Результаты эксперимента по выбору оптимального режима виброакустического воздействия на осадок при времени обработки 3 минуты представлены в таблице 1.

Таблица 1 — Зависимость удельного сопротивления фильтрации до и после виброакустического воздействия

Свойства осадка	Исходный	Виброакустическое воздействие				
	осадок	1 режим	2 режим	3 режим	4 режим	
Удельное сопротивление						
фильтрации, rx10 ¹⁰ , см/г	490,890	234,560	251,0	339,630	351,840	

Как видно из таблицы 1, наиболее рациональным режимом воздействия является 1.

Данные исследований по изучению влияния времени воздействия на свойства осадка при оптимальном 1 режиме представлены в таблице 2.

$T \subset A \cap A$	U			U
$130\pi M M = 320M M M M M M M M M M M M M M M M M M M $	CDOMCTD	осапка от	DNAMAUI	DUIDANIAUCUD
Таблица 2 – Зависимость	CBOMCIB	осадка от	Брсмспи	возденетвил

Время воздействия, мин	0	3	5	7	10	20
Удельное сопротивление фильтрации, $r \times 10^{10}$, cm/r	490,89	234,56	213,28	123,48	131,07	137,15
Плотность, г/см ³	0,993	0,995	0,996	0,997	0,998	0,999
Влажность, %	98,4	97,8	97,45	97,22	97,13	97,17
Зольность, %	7,008	8,03	8,15	8,22	8,32	8,84

По полученным данным построены графические зависимости, которые представлены на рисунках 1-4.

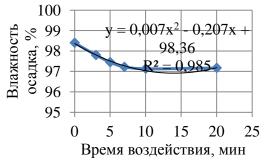


Рис.1 - Зависимость влажности осадка от времени виброакустической обработки

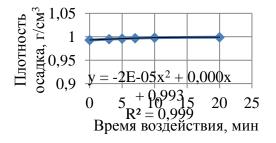


Рис.3 - Зависимость плотности осадка от времени виброакустической обработки

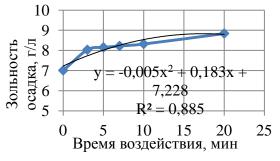


Рис.2 - Зависимость зольности осадка от времени виброакустической обработки

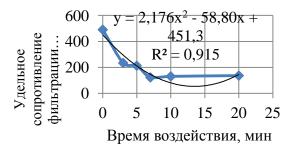


Рис.4 - Зависимость удельного сопротивления фильтрации осадка от времени виброакустической обработки

Как видно из рисунков 1-4 оптимальное время воздействия составляет 7 минут. Результаты исследования показали, что удельное сопротивление фильтрации осадка после 7 минутной виброакустической обработки снижается в 3,9 раза. При последующей обработке осадка катионным флокулянтом - «праестол 150-TR» в дозе 2,5 мг/дм 3 или 0,008 9 0 от массы сухого вещества [2], наблюдалось дополнительное снижение значения удельного сопротивления фильтрации в 1,4 раза.

Для определения структуры осадков был проведен дифференциально-термический анализ на приборе NETZSCH STA 449 F1, в диапазоне 30/20,0 (к/мин)/1000 в режиме ДСК-ТГ (где ДСК — дифференциальная сканирующая калориметрия, мкВ/мг; ТГ — кривая изменения массы, %; ДТГ — дифференциальная термогравиметрическая кривая, %мин). Термограммы осадков представлены на рис.5 - 7.

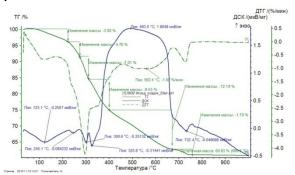


Рис.5 - Термограмма исходного осадка КЩ и МЭС сточных вод

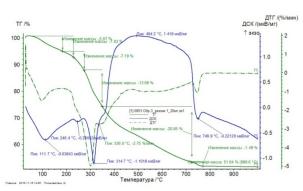


Рис.7 - Термограмма осадка КІЦ и МЭС сточных вод после виброакустической обработки и дальнейшей обработки флокулянтом «праестол 150-TR»

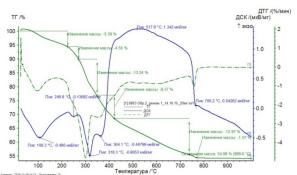


Рис.6 - Термограмма осадка КЩ и МЭС сточных вод после виброакустической обработки

Анализ кривых ДСК представленных на рис. 5-7 показывает, что на образцах исходного осадка (рис.5), и осадка после виброакустической обработки 1режиме (рис.6), а также осадка после виброакустического возддействия при 1 режиме дальнейшей обработки флокулянтом «праестол 150-TR» (рис.7), наблюдаются отличия по ширине пиков и значениям максимальной температуры: при t=123,1°C, при t=106,3°C и t=111,7°C эндоэффекты объясняются дегидратацией; при t=246,1°C, t=246,4°C, t=249,8°C пики характерны для выделения основной массы конституционной воды; $t=300,6^{0}$ С, $t=318,3^{0}$ С и $t=314,7^{0}$ С

термоэффекты объясняются полиморфными превращениями гидроокислов алюминии; а при $t=325,8^{\circ}\text{C}$, $t=364,1^{\circ}\text{C}$ наблюдается образование промежуточного продукта $-\text{Al}_2\text{O}_3$ H_2O (бемита); при $t=493,0^{\circ}\text{C}$ и $t=517,9^{\circ}\text{C}$ и $t=494,2^{\circ}\text{C}$ экзоэффекты характерны для сгорания масел; при $t=732,4^{\circ}\text{C}$, $t=766,2^{\circ}\text{C}$ и $t=749,9^{\circ}\text{C}$ происходит разложение карбонатов.

Термогравиметрические кривые (ТГ) показывают, что все основные тепловые эффекты сопровождаются изменением массы образцов осадка в зависимости от температуры. Уменьшение остаточной массы осадков объясняется изменением их структуры и свойств. Интенсификация обезвоживания осадков позволит повысить производительность обезвоживающих аппаратов и снизить эксплуатационные затраты. Полученный осадок можно использовать в качестве реагента для очистки сточных вод предприятий металлообработки.

- 1. Хомутова Ю. В. Интенсификация обезвоживания гидроокисных осадков сточных вод металлообрабатывающих предприятий. / Ю.В. Хомутова //Автореферат диссертации на соиск. уч. степени к.т.н., г. Новосибирск, 2005г, 20с.
- 2. Халтурина Т.И., Уарова А.Н., Чурбакова О.В. Интенсификация обезвоживания осадков сточных вод металлообрабатывающих предприятий.// Вестник ИрГТУ, 2014, №8 (91), с.109-115.

ХАРАКТЕРИСТИКА ВОД ЕНИСЕЯ И КАЧИ В РАЙОНЕ ИХ СЛИЯНИЯ Шемелева В.В.

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

Сибирский федеральный университет

В черте г. Красноярска протекают и сливаются реки Кача и Енисей. Одна из них относится к малым водотокам, а вторая, Енисей, - к великим рекам мира. Климатические условия, а также промышленно-хозяйственные сбросы и выбросы оказывают влияние на качество воды водотоков.

Цель работы состояла в изучении качества воды в зоне смешивания водотоков двух рек Качи и Енисея.

Краткая характеристика объектов исследования.

Длина реки Кача 102 км, средняя ширина 4-5 м, площадь водосбора 1280 км². Река тихая, спокойная, сильно меандрирует в мягких берегах, имеет много отмелей. Средняя скорость течения реки составляет 0,4-0,5 м/с, глубина от 0,1 до 2 м. Левый приток Енисея, впадающий в него в черте Красноярска. На большей части своего протяжения протекает по урбанизированной территории.

Длина Енисея 4092 км. Расход воды 19 800 м³/сек, величина стока 624 км³, площадь бассейна 2 580 тыс. км². По условиям формирования гидрологического режима река делится на три участка: верхний, средний и нижний. В районе Среднего Енисея расположен Красноярск. Предприятия, располагающиеся на берегах реки, загрязняют её сточными водами.

Сбор проб и их анализ выполнен с марта по ноябрь 2014 года.

Пробы воды отбирали по стандартной методике.

Каждый образец анализировали троекратно.

Методика и прибор для измерения флуоресценции описаны в работе [1].

Токсичность воды оценивали с помощью биолюминесцентного анализа. В исследованиях использовали два биотеста. Один из них изготовлен из светящихся бактерий вида *Photobacterium phosphoreum*, а другой - создан на основе генетически модифицированного штамма *Escherichia coli*, в который встроен lux ген из *Photobacterium leiognathi*.

О токсичности анализируемой пробы судили по величине биолюминесцентного индекса (БИ).

Биолюминесцентный индекс рассчитывали по формуле:

БИ =
$$(I_O / I_K) \cdot 100\%$$
,

где $I_{\rm O}$ - интенсивность свечения после добавления анализируемого образца, $I_{\rm K}$ - интенсивность люминесценции в контроле.

О качестве воды судили по её токсичности для тест-объектов. Проба считалась токсичной (т. е. не соответствующей нормативам чистой воды), если хотя бы один из биотестов показывал отклонения средней величины БИ на 20% от контроля $^{[2]}$.

Результаты биолюминесцентного анализа свидетельствуют о том, что в городской черте вода обеих рек загрязнена. Биолюминесцентная оценка качества воды в Енисее находится в полном соответствии с официальными данными $^{[3, 4]}$.

Поскольку динамика биолюминесцентных индексов проб воды из Качи практически не отличается от таковой из Енисея, то можно говорить, что в районе слияния рек не происходит значительного загрязнения основного водотока токсическими соединениями.

Известно, что притоки приносят много взвесей в основной водоток ^[5]. Для того, чтобы оценить загрязнение вод Енисея минеральными взвесями реки Кача было проведено наблюдение за обоими водотоками с марта по ноябрь.

Полученные данные свидетельствуют, что на протяжении всего периода наблюдений концентрация взвесей в реке Кача была всегда выше или равна количеству минеральных частиц в реке Енисей. Не было зарегистрировано ни одного случая, чтобы количество взвесей в Каче было меньше, чем в Енисее. Особо высокая разница концентраций минеральной взвеси водотоков наблюдалась в период половодья реки Кача (конец марта начало мая).

Таким образом, река Кача в период открытой воды практически постоянно загрязняет воды Енисея в зоне их слияния.

Температурный режим воды реки Енисей в черте Красноярска квазистационарный из-за особенностей работы Красноярской ГЭС.

В реке Кача диапазон изменения температуры воды больше, чем в Енисее. Динамика изменения температурного режима реки коррелирует с температурой воздуха.

Считается, что если в месте смешивания водотоков температура одного отличается больше, чем на 4 градуса от другого, то говорят о тепловом загрязнении.

В период со средины мая по середину августа в зоне смешивания вод рек Кача и Енисей происходит тепловое загрязнение. Оно может негативно сказываться на гидробионтах основного водотока.

С помощью флуоресцентного метода было оценено содержание фитопланктона в водотоках.

Интенсивность флуоресценции фитопланктона коррелировала с количеством микроводорослей, содержащихся в воде. Концентрация микроводорослей в реке Кача всегда была выше, чем в Енисее, поэтому в зоне смешивания вод повышается трофность основного водотока.

Таким образом, представленные результаты свидетельствуют о том, что в районе смешивания рек Кача и Енисей их воды загрязнены химическими соединениями и по биолюминесцентному тестированию не соответствуют нормативам чистых вод. Следовательно, в зоне смешивания водотоков вода может быть охарактеризована как токсичная или, если смешиваются разные химические соединения, то очень токсичная.

Из сравнения физико-химических и биологических параметров водотоков следует, что в зоне смешивания воды Качи загрязняют воды Енисея.

- 1. Заворуев В.В., Апонасенко А.Д., Лопатин В.Н., Качин С.В. Исследование корреляционных зависимостей физиологического состояния фитопланктона с флуоресцентными откликами на основе использования его максимального и стационарного параметров. Записки Горного института, 2001, Т. 149. С. 71-74.
- 2. Определение токсичности воды и водных экстрактов из объектов окружающей среды по интенсивности биолюминесценции бактерий (методические рекомендации). М.: МР ГКСЭН, 1996, N 01-19.
- 3. Государственный доклад «О состоянии и охране окружающей среды в Красноярском крае в 2013 году». Красноярск, 2014. 282 с.
- 4. Государственный доклад «О состоянии и охране окружающей среды в Красноярском крае в 2014 году». Красноярск, 2015. 320 с.
- 5. Знаменский В.А. Струйные процессы в водотоках. Красноярск: КРО МАЭП, $2010.-121~\mathrm{c}.$



ИССЛЕДОВАНИЯ ПО СОВЕРШЕНСТВОВАНИЮ И РАЗРАБОТКЕ РЕАГЕНТНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ОБЕСФТОРИВАНИЯ СТОЧНЫХ ВОД Широкова К.И.

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

Сибирский федеральный университет

Предотвращение поступления в окружающую среду фторсодержащих отходов является актуальной экологической задачей. Только в России на предприятиях алюминиевой промышленности количество отходов, содержащих фтористые соединения, составляет около 80 тысяч тонн в год. Помимо отходов, образующихся в процессе реализации основного производства, существует ряд проблем, которые связаны с очисткой ливневого стока, отводимого с территории промышленных предприятий. Поверхностный сток содержит фтористые соединения в результате контакта фторсодержащих выбросов с атмосферными осадками. В выбросах содержатся преимущественно фтористый водород HF, тетрафторид углерода CF_4 , гексафторэтан C_2F_6 и тетрафторид кремния SiF_4 . Кроме того, особенностью техногенных выбросов алюминиевого производства является наличие в них мелкодисперсной пыли, содержащей соединения фтора.

Целью исследований являлось определение состава алюмофторидного комплекса, образующегося при обработке сточных вод с концентрацией фтора 9 мг/дм³ алюмосодержащим реагентом — оксихлоридом алюминия и изучение эффективности использования ионов алюминия, участвующих в процессе извлечения фтора.

Исследования проводились для определения оптимальных соотношений доз вводимого алюмосодержащего реагента и извлекаемого фтора [1].

По данным литературных источников известно, что наиболее полное извлечение фтора из воды солями алюминия происходит в кислой и слабокислой среде при дозе алюмосодержащего реагента 8-12 весовых частей алюминия на 1 весовую часть извлекаемого фтора. При концентрациях фтора в воде более 5 мг/дм³ такие высокие дозы реагента приводят к повышению концентрации остаточного алюминия. Так как алюмофторидный комплекс находится в растворенном состоянии, извлечение его в кислой среде невозможно. А при значениях рН равных 6,4-6,6 осаждение затруднено, т.к. образующиеся хлопья гидроокиси алюминия имеют малую гидравлическую крупность, что ухудшает процессы осветления сточной воды.

Для обоснования возможности уменьшения дозы алюмосодержащих реагентов и уточнения процесса удаления ионов фтора проведены исследования по изучению эффективности использования ионов алюминия, которая устанавливалась по соотношению количества ионов алюминия, участвующих в извлечении фтора и количества ионов алюминия вводимых с реагентом. Исследования проводились на модельной воде, которая готовилась посредством добавления NaF. Состав воды устанавливался с помощью стандартных методик. Необходимый объем воды (5 л) обрабатывался в заданном соотношении реагента (по иону алюминия) относительно содержания ионов фтора. Соотношения вводимого реагента составляли на 1 моль F-2, 4, 6, 8, 10, 12 моль Al. Каждая проба для установления требуемых значений, величина pH корректировалась 2% раствором NaOH.

В каждой серии проб обработанная вода перемешивалась и отстаивалась в статических условиях. Концентрации не связанных в комплекс ионов в осветленной воде F^- , Al^{3+} определялись по стандартным методикам. Значения pH обрабатываемой воды контролировались pH-метром со стеклянным электродом. Состав комплекса определялся по разности исходной концентрации ионов до обработки и после.

Экспериментальные данные по изучению количественного распределения ионов в составе алюмофторидных комплексов, образующихся в воде при обработке оксихлоридом алюминия, приведены в таблице 1.

Значения показателей, указанные в таблицах, являются средними из серии опытов.

Таблица 1 – Определение эффективности использования ионов алюминия в процессе реагентной обработки

Количество вводимого реагента, моль Al/моль	рабать	жание в об- іваемой во- мг/дм3	работа после	жание в об- анной воде отделения ка мг/дм3	Соотношение Al:F в осадке моль Al/моль	Коэффициент использования ионов алюми-
F*	фтора	алюминия	фтора	алюминия	1'	КИН
2	9,0	25,58	5,35	0,14	1,79	0,98
4	9,0	51,16	2,30	0,18	3,21	0,97
6	9,0	76,73	1,79	0,29	4,33	0,94
8	9,0	102,32	1,35	0,54	5,34	0,9
10	9,0	127,89	1,14	1,06	6,65	0,86
12	9,0	153,47	1,03	1,84	6,52	0,82

По полученным данным экспериментальных исследований построены графические зависимости, представленные на рисунках 1-3

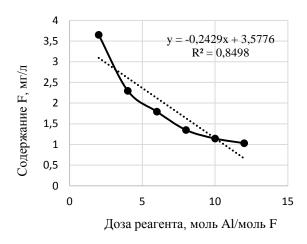


График 1 - Зависимость остаточной концентрации фтора от дозы вводимого реагента

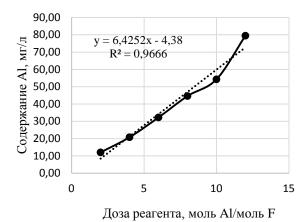


График 2 - Зависимость остаточной концентрации алюминия от дозы вводимого реагента

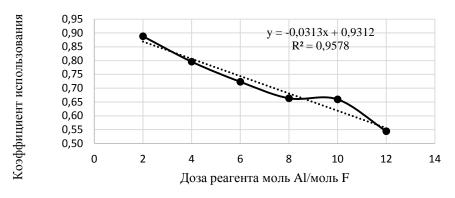


График 3 - Зависимость коэффициента использования от дозы вводимого реагента

На основании проведенного эксперимента по изучению количественного распределения ионов установлено, что:

- 1) состав комплекса зависит от дозы вводимого алюмосодержащего реагента;
- 2) проведение процесса в слабокислой среде (при pH ~ 6) приводит к образованию растворимых алюмофторсодержащих комплексов;
- 3) изменение pH среды до 7-7,5 приводит к образованию твердой фазы (гидроокиси алюминия), остаточное содержание растворенного алюминия снижается и возрастает относительная доля алюминия в твердой фазе, при этом глубина обесфторивания не изменяется;
- 4) в щелочной среде происходит разрушение комплекса, увеличивается остаточная концентрация алюминия и фтора;
- 5) увеличение дозы алюминия приводит к изменению состава комплекса с увеличением относительного количества ионов Al^{3+} , входящих в его состав, причем при дозе вводимого реагента 1:2 относительное количество ионов алюминия, входящих в комплекс пропорционально с коэффициентом близким к единице;
- 6) образование алюмофторидного комплекса при обработке фторсодержащей воды более высокими дозами идет с коэффициентом пропорциональности 0,7-0,85.

Установлено, что более полный расход ионов алюминия с коэффициентом использования ~ 1 наблюдается при меньшем количестве алюмосодержащего реагента (2-4 моль Al/моль F). Тогда как при рекомендуемых дозах реагента 8-12 моль Al/моль F, коэффициент использования ионов алюминия снижается и в обработанной воде наблюдается избыток солей и остаточного алюминия.

- 1. Приймак Л.В. Исследование процесса комплексообразования при реагентном обесфторивании воды Сб. «Социальные проблемы инженерной экологии, природопользования и ресурсосбережения», вып. 9 Красноярск, 2005 г. 148-150 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 ИНТЕНСИФИКАЦИИ ПРОЦЕССА ГАЛЬВАНОКОАГУЛЯЦИОННОЙ ОЧИСТКИ НЕФТЕСОДЕРЖАЩИХ СТОЧНЫХ ВОД ПРИ НАЛОЖЕНИИ АСИММЕТРИЧНОГО ТОКА Широкова Ю.И.

научный руководитель канд. хим. наук Халтурина Т.И. Сибирский федеральный университет

Для снижения вредного воздействия на окружающую природную среду, а также для глубокой очистки и возможности повторного использования сточных вод необходима разработка наиболее перспективных и современных способов обработки сточных вод, содержащих эмульгированные нефтепродукты, одним из которых является гальванокоагуляция [1].

В работе [2] было установлено, что при гальванокоагуляционной обработке нефтесодержащих сточных вод эффективность очистки достигает 98,5-99,7 % в зависимости от исходной концентрации нефтепродуктов, увеличение исходной концентрации нефтепродуктов ведет к смещению области совместной оптимальности в сторону больших значений времени контакта и меньшей величины рН. Результаты исследований по влиянию времени обработки на эффект очистки показали, что увеличение продолжительности гальванокоагуляционной обработки нефтесодержащих сточных вод, вызывает ухудшение эффекта очистки, что объясняется пассивацией стружки за счет адгезии масляной пленки.

Для интенсификации данного процесса известно наложение электрического поля с использованием постоянного тока.[3] В настоящей работе, в отличии от известной, наложение электрического поля осуществлялось асимметричным током с целью изучения возможности снизить продолжительность обработки сточных вод, содержащих эмульгированные нефтепродукты, гальванокоагуляцией и проведения ее в стабильном режиме при меньших затратах электроэнергии.

Асимметричный переменный ток – импульсный ток специальной формы с различными величинами амплитуд и длительности положительных и отрицательных полярностей.

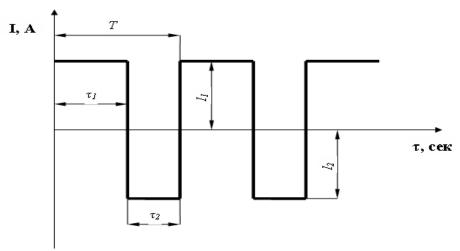


Рис.1 - Форма тока

 I_1 – амплитуда прямого тока, A; I_2 – амплитуда обратного тока, A; τ_1 – длительность прямого тока, сек; τ_2 – длительность обратного тока, сек; T – период, сек; t – время контакта, сек.

При обработке маслоэмульсионных стоков с разной концентрацией загрязнений можно выбрать оптимальную форму тока изменяя период Т, длительность обратного тока, амплитуду импульсов. Энергия обратного тока (отрицательного импульса), используемая для разрушения масляной пленки, может быть выбрана минимальной, в этом случае будут минимальными энергозатраты при высоком эффекте очистки.

Асимметричный ток может быть получен с помощью устройства, разработанного на кафедре «Инженерные системы зданий и сооружений» ИСИ ФГАОУ ВПО СФУ и представленного на рисунке 2.Особенности конструкции обеспечивают технический результат — увеличение ресурса работы установки и возможность автоматизации процесса очистки[4].

Изучение влияния наложения асимметричного тока на эффективность гальванокоагуляционной очистки проводилось в диапазоне 0,5-2,2 КВт. ч/м³. Учитывая результаты ранее проведенных исследований по электрообработке нефтесодержащих сточных вод асимметричным током, амплитуда импульса отрицательной полярности была принята больше амплитуды импульса положительной полярности в 2 раза (Јпр = 0,3A; Јобр= 0,6A), чтобы обеспечить эффективное разрушение масляной пленки, длительность импульса при этом, по сравнению с импульсом положительной полярности, была меньше в 6 раз (τ_{np} / $\tau_{oбp}$ = 60c/10c= 6, время контакта t к= 4 мин.).

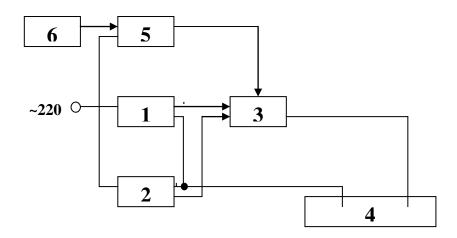


Рис.2 – Структурная схема установки получения асимметричного тока 1 – регулируемый импульсный источник питания (прямой ток); 2 – регулируемый импульсный источник питания (обратный ток); 3 – коммутатор; 4 – электролизер; 5 – блок управления (задающий генератор; 6 – компьютер.

Полученные данные представлены в таблице 1.

Данные изучения процесса гальванокоагуляции позволили установить, что при наложении электрического поля с использованием асимметричного тока достигается более глубокая очистка нефтесодержащих сточных вод при меньшем времени контакта, что позволяет уменьшить габариты установки и проводить процесс очистки в стабильном режиме и при меньших энергозатратах, а также автоматизировать процесс очистки.

Исследования по интенсификации процесса гальванокоагуляции могут быть использованы для реконструкции очистных сооружений и повышения качества очистки нефтесодержащих сточных вод предприятий металлообработки.

Таблица 1 - Результаты исследования влияния наложения асимметричного тока на эффективность гальванокоагуляционной очистки

Ma	с исх	all /all	T	т /т	$C_{\rm HII}^{\rm oct}$, мг/дм ³
№	$C_{\text{HII}}^{\text{UCX}}$	pH_{ucx}/pH_{κ}	Т, сек	$I_{\text{np}}/I_{\text{ofp}},$	Снп , МГ/ДМ
опыта	мг/дм ³	2	4	A/дм ²	_
1	2	3	4	5	7
1	196	2,3/7,5	100/20	0,3/0,6	2,3
			100/20	0,5/0,5	
2		2,3/7,5	100/20	0,25/0,5	4,93
			100/20	0,3/0,5	
			100/20	0,3/0,5	
3		2,3/7,5	100/20	0,3/0,6	5,08
			100/20	0,3/0,5	
			100/20	0,3/0,4	
			100/20	0,3/0,4	
4	400	2,3/7,5	100/20	0,3/0,5	5,02
5		2,3/7,5	100/20	0,25/0,5	5,54
			100/20	0,3/0,5	
			100/20	0,3/0,5	
6		2,3/7,5	100/20	0,3/0,6	5,6
			100/20	0,3/0,5	
7	700	2,3/7,5	100/20	0,3/0,5	7,03
			100/20	0,5/0,5	
8		2,3/7,5	100/20	0,25/0,5	7,64
			100/20	0,3/0,5	
			100/20	0,3/0,5	
9		2,3/7,5	100/20	0,3/0,6	8,34
			100/20	0,3/0,5	
			100/20	0,3/0,4	
			100/20	0,3/0,4	

- 1. Урецкий Е.А. Ресурсосберегающие технологии в водном хозяйстве промышленных предприятий/ Монография, Брест.из-во, 2007, –396 с.
- 2. Широкова Ю. И. Изучение процесса гальванокоагуляции сточных вод, содержащих эмульгированные нефтепродукты/ 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.
- 3. Халтурина Т.И., Руденко Т.М. Исследование процесса гальванокоагуляционной обработки нефтесодержащих сточных вод/ Изв. вузов.строительство. -2008. -№7. -68-71 с.
- 4. Патент № 2431231 Россия МПК Н02М9/06 Устройство для получения асимметричного тока/ Т. И. Халтурина, Ю. В. Гаврилова, О. В. Чурбакова, Т. А. Курилина. Опубл. 10.10.2011, Бюл. № 28.

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА КОНДИЦИОНИРОВАНИЯ НЕФТЕСОДЕРЖАЩЕГО ОСАДКА ОТРАБОТАННЫМ ЩЕЛОЧНЫМ РАСТВОРОМ

Шутова И.А.

Научный руководитель канд. хим. наук Халтурина Т.И.

Сибирский федеральный университет

С целью снижения техногенного воздействия на окружающую природную среду необходима разработка специальных методов обработки осадков, способствовавших рекуперации содержащихся в них ценных компонентов [1, 2]. Обработка осадков усложняется тем, что они имеют большие объемы, высокую влажность, неоднородный состав и содержат органические вещества. Этим и определяется актуальность работы.

Известно[1], что для улучшения водоотдающих свойств осадка путем изменения их структуры и форм связей воды применяют кондиционирование, которое может осуществляться различными методами по своему физико-химическому воздействию. Влага в осадках может находиться в химической, физико-химической, физико-механической связи с твердыми частицами, а также в форме свободной. Чем больше связанной влаги в осадке, тем больше энергии нужно затратить для ее удаления. Наиболее распространенным методом обезвоживания осадка является реагентная обработка каогулянтами, кислотами, щелочами.

Целью настоящей работы явилось исследование возможности улучшения водоотдающей способности маслосодержащего осадка отработанными растворами NaOH и получение регенерированных растворов $NaAlO_2$ для использования в процессе очистки маслоэмульсионных сточных вод.

Учитывая региональные условия в данной работе, были проведены исследования по определению оптимальных режимов процесса кондиционирования осадка, образующегося при реагентном методе очистки нефтесодержащих сточных вод ОАО КраМЗ отработанными щелочными растворами, которые содержат в основном NaOH, а также в небольшом количестве соли Na_2CO_3 , Na_2SiO_3 , Na_3PO_4

Так как гидроокись алюминия обладает амфотерными свойствами, изучалась возможность обработки осадков, содержащих эмульгированные нефтепродукты, отработанными растворами щелочи с помощью планового эксперимента по методу Бокса-Хантера. Состав исследованных шламов приведен в табл. 1.

Таблица 1	l – Состав	исследованных	шламов

№	ρ, г/cm ³	Сухой	Влажность,	Прокален-	Органи-	Замаслен-
		остаток,	%	ный	ческая	ность, %
		$\Gamma/дм^3$		остаток,	часть, $\Gamma/дм^3$	
				$\Gamma/дм^3$		
1	0,997	6,180	99,38	1,36	4,820	78,0
2	0,995	2,090	99,79	0,67	1,420	68,0
3	0,997	2,096	99,79	1,01	1,089	52,0
4	0,998	3,486	99,65	1,95	1,534	44,0
5	0,991	4,755	99,52	3,52	1,236	26,0

В качестве факторов, от которых зависит процесс кондиционирования осадка щелочным раствором, были выбраны следующие: z_1 – замасленность осадка, %; z_2 – температура процесса обработки осадка, ${}^{0}C$; z_3 – pH.

В качестве оценочных критериев были приняты: y_1 — доза щелочного реагента, г/г; y_2 — остаточный объем осадка, %. Интервалы варьирования и границы области определения приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Факторы и уровни их варьирования

Фактор	Интервал	+1,68	+1	0	-1	-1,68
$Z_1, \%$	15	85	70	55	40	25
Z_2 , 0 C	15	65,2	50	35	20	9,32
Z _{3.} (pH)	1	13,68	13	12	11	10,32

Обработка результатов экспериментальных исследований позволила получить уравнения регрессии по дозе щелочного реагента и остаточному объему осадка. Значимость коэффициентов определялась по критерию Стьюдента для p = 0,05. Адекватность уравнений регрессии проверялась по критерию Фишера.

$$\begin{split} Y_1 = 1,& 24+1, 41X_1+1, 539X_2-3, 248X_3+2, 428X_1X_2+0, 183X_1X_3+1, 948X_2X_3+\\ &+0, 245X_1^2+0, 298X_2^2+2, 168X_3^2 \\ Y_2 = 83, 122-20, 797\cdot X_1-19, 12\cdot X_2-19, 592\cdot X_3-11, 46\cdot X_1\cdot X_2-9, 089\cdot X_1^2-18, 78\cdot X_2^2-14, 32\cdot X_3^2 \end{split}$$

Из анализа уравнения регрессии по дозе щелочного реагента следует, что наиболее значимым фактором является величина рН и в меньшей степени оказывает влияние температура обработки осадка и замасленность. На остаточный объем осадка наибольшее влияние оказывает замасленность, а изменение температуры и величины рН сказывается меньше.

Растворение гидроокиси алюминия в щелочи происходит с образованием алюмината. Полнота растворения зависит от величины pH среды. Наиболее полное растворение происходит при pH=12,5-13.

В результате исследований установлено, что при замасленности осадка 60-70% наиболее рационально проводить процессы кондиционирования осадка щелочью при t=50-60 °C и pH = 11,5. При этом доза щелочи составит 0.8-1 г/г.

При обработке осадка с замасленностью 30-40 % температура процесса должна быть не менее 65-70 0 C. Осадок с замасленностью 45-55 % рациональнее обрабатывать при pH = 13-13,5, при температуре 20-25 0 C.

Анализ уравнений регрессии позволил получить графические зависимости остаточного объема и дозы щелочного реагента от исследуемых параметров для определения оптимальных режимов кондиционирования осадка сточных вод, содержащих эмульгированные нефтепродукты.

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