

8.i), сервера приложений (Oracle Client 8.i & PSSOraSrv) и клиентского модуля (PSS). Клиентский модуль обеспечивает диалоговое взаимодействие с БД через сервер приложений. Трехуровневая архитектура обеспечивает эффективное распределение вычислительной нагрузки при одновременной работе большого числа пользователей.

Применение концепции CALS при разработке экспертной системы существенно сокращает время аналитических исследований и повышает качество проводимых научных работ. Выбранная информационная технология позволяет создать не только эффективную систему контроля качества особо чистой продукции, соответствующую международным стандартам, но и успешно интегрироваться в систему управления производством на всех этапах жизненного цикла продукта с учетом специфики технологии особо чистых веществ (многоассортиментность, мало- и микротоннажность и т.д.).

#### Литература

1. Рябенко Е.А., Бессарабов А.М., Алексеева О.В. Применение экспертных систем при выборе метода глубокой очистки и аппаратного оформления // Высокочистые вещества. 1994. № 1. с. 48-52.
2. Бессарабов А.М., Афанасьев А.Н. CALS-технологии при проектировании перспективных химических производств // Химическая технология. 2002. № 3. с. 26-30.
3. Bessarabov A.M. et al. Development of an analytical quality control system of high-purity chemical substances on the CALS concept basis // Oxidation Communications. 2007. Vol. 30, № 1. P. 206–214.
4. Бессарабов А.М. и др. Разработка базы данных аналитических приборов для CALS-системы компьютерного менеджмента качества химических реактивов и особо чистых веществ // Промышленные АСУ и контроллеры. 2011. № 11. с. 45-56.

#### **Интенсификация флотационной очистки нефтезагрязненных вод с предварительной ультразвуковой активацией реагента**

Аитова И.З., к.т.н. доц. Векслер Г.Б., к.т.н. доц. Гольберг Г.Ю.

*Университет машиностроения*

8(499) 267- 12-03, [aitova.inzilya@gmail.com](mailto:aitova.inzilya@gmail.com)

д.т.н. доц. Муллакаев М.С.

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН (ИОНХ РАН)*

8(495)955- 48-38, [mullakaev@mail.ru](mailto:mullakaev@mail.ru)

**Аннотация.** В статье рассмотрена возможность практического применения мощного ультразвука в комплексе с другими физико-химическими методами для очистки нефтезагрязненных стоков. В процессе экспериментальных исследований установлено существенное повышение степени очистки при предварительной ультразвуковой (УЗ) активации реагента. Проанализирован механизм полученного эффекта применительно к высокоэффективному алюмокремниевому флокулянту - коагулянту (АКФК).

**Ключевые слова:** *алюмокремниевый флокулянт - коагулянт (АКФК), ультразвук (УЗ), флотация, очистка нефтезагрязненных сточных вод.*

Год от года увеличивающиеся масштабы использования нефти делают все более актуальной проблему очистки сточных вод, загрязненных нефтепродуктами. Количество таких стоков увеличивается, а требования к степени очистки ужесточаются. Традиционно используемые методы очистки воды не в состоянии удовлетворить современным требованиям по охране окружающей среды, энерго- и ресурсосбережению [1].

Одним из наиболее эффективных способов очистки сточных вод является реагентная флотация с использованием алюмокремниевых флокулянтов – коагулянтов (АКФК), получае-

мого на основе алюмосиликатного сырья с рН дисперсионной среды 1,5 - 2 [1-3]. В этом процессе осуществляется весьма интенсивное взаимодействие скоагулированных агрегатов частиц загрязнений с пузырьками воздуха.

Рассмотрим возможность образования таких флотационных комплексов с точки зрения теории ДЛФО [4, 5], применение которой в данном случае представляется вполне обоснованным [6].

Потенциальная энергия  $U$  взаимодействия двух объектов дисперсной фазы представляет собой сумму следующих составляющих:

$$U = U_E + U_M, \quad (1)$$

при этом:

$$U_E = \pi \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon \cdot r \cdot (\varphi_1^2 + \varphi_2^2) \cdot \left\{ \frac{2\varphi_1 \cdot \varphi_2}{\varphi_1^2 + \varphi_2^2} \cdot \ln \left[ \frac{1 + e^{-2\kappa h}}{1 - e^{-2\kappa h}} \right] + \ln(1 - e^{-2\kappa h}) \right\} \quad (2)$$

$$U_M = -\frac{A_{123}^* \cdot r}{6 \cdot h} \quad (3)$$

где:  $U_E$  – электростатическая составляющая (обусловлена отталкиванием одноименно заряженных ионов), Дж;

$U_M$  – молекулярная составляющая (обусловлена силами притяжения Ван-дер-Ваальса), Дж;

$r$  – радиус агрегата, м;

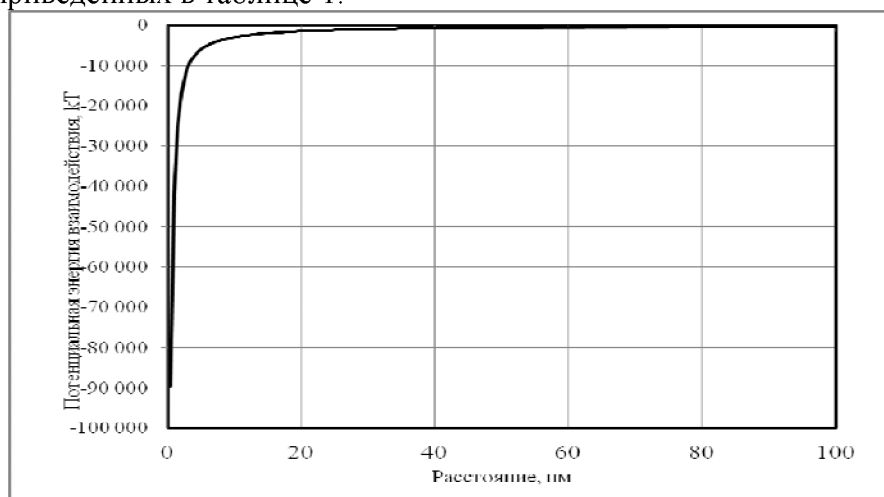
$\varphi_1, \varphi_2$  – потенциалы поверхностей соответствующих частиц, В;

$h$  – расстояние между объектами, м;

$A_{123}^*$  – константа Гамакера для взаимодействия двух частиц различной природы (индексы 1 и 2) через прослойку дисперсионной среды (индекс 3), Дж;

$\kappa$  – параметр Дебая,  $\text{м}^{-1}$ .

Потенциальная кривая парного взаимодействия агрегата с пузырьком воздуха, представленная на рисунке 1 рассчитана в соответствии с уравнениями (1-3) на основании исходных данных, приведенных в таблице 1.



**Рисунок 1 – Зависимость потенциальной энергии взаимодействия от расстояния между агрегатами частиц и пузырьками воздуха**

Как видно из графика на рисунке 1, в рассмотренном диапазоне расстояний между агрегатами частиц и пузырьками воздуха  $h$  величина потенциальной энергии взаимодействия  $U$  меньше нуля. Это свидетельствует об отсутствии в данном случае потенциального барьера при взаимодействии данных объектов, и возможности их беспрепятственного сближения в области ближнего потенциального минимума с образованием флотационного комплекса.

**Исходные данные для расчета энергии парного взаимодействия агрегата с пузырьком воздуха**

Данные	Агрегат	Пузырек воздуха
Константа Гамакера, Дж · 10 <sup>20</sup>	5,0	1,2
Поверхностный потенциал, В	0,000	-0,091
Радиус агрегата, м	10 <sup>-5</sup>	Плоскость

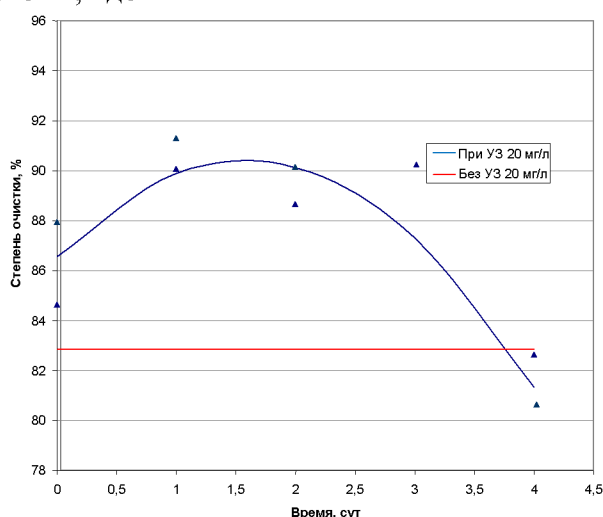
В последнее время интенсификация процесса реагентной флотации нефтезагрязненных вод с использованием АКФК достигается за счет применения ультразвукового (УЗ) воздействия [7-9].

Несмотря на значительные затраты энергии, ультразвук, вследствие способности стимулировать разнообразные физико-химические процессы, получил широкое распространение в промышленности.

Сложность использования мощного ультразвука для интенсификации процессов очистки поверхностных и производственных стоков до незначительных предельно допустимых концентраций (ПДК) нефтепродуктов заключается в том, что при этом подвергаются ультразвуковой обработке их большие объемы, а потери энергии на создание ультразвуковых колебаний среды непомерны по сравнению с достигаемым эффектом.

С целью снижения энергозатрат нами выполнены исследования, направленные на модернизацию технологии флотационной очистки нефтезагрязненных сточных вод с применением АКФК, предусматривающую предварительную кратковременную ультразвуковую обработку только сравнительно малых объемов указанного реагента с последующим вводом его в загрязненный поток, поступающий во флотационную камеру.

В лабораторных экспериментах осуществлялась очистка модельных эмульсий нефтепродуктов в водопроводной воде и проб реального поверхностного стока, в том числе при пониженных температурах и применением флокулянта «Праестол 853ВС», а также искусственно дополнительно загрязненных нефтепродуктами. Диапазон изменения концентрации нефтепродуктов составил от 1,4 до 500 мг/л.



**Рисунок 2 – Зависимость степени очистки от времени выдержки АКФК, после однократной УЗ обработки ( $t = 1$  мин.,  $I = 37$  Вт/см<sup>2</sup>)**

Установлено существенное повышение степени очистки загрязненных вод от нефтепродуктов после предварительной кратковременной УЗ обработки АКФК с акустической мощностью 37 Вт/см<sup>2</sup> в течение 1 мин. Как показано на рисунке 2, повышенная активность АКФК после УЗ обработки сохраняется в течение не менее 72 часов.

Для выявления закономерностей флотационной очистки в данном случае целесообразно проанализировать механизмы УЗ активации АКФК и взаимодействия указанного реагента с частицами дисперсной фазы.

В связи с тем что в состав АКФК входит коллоидная фракция [1, 2], на поверхности раздела фаз в кислой среде предполагается присутствие ионов  $Al^{3+}$  и их гидроксокомплексов. Под УЗ воздействием происходит диссоциация нерастворимых соединений алюминия и указанных гидроксокомплексов с разрывом связи Al-O на поверхности коллоидных частиц с образованием катионов:  $Al^{3+}$ ,  $Al(OH)^{2+}$ ,  $Al(OH)^{+}_2$ . При этом количество ионов  $Al^{3+}$  на поверхности дисперсной фазы (и, следовательно, её заряд) возрастают [8,9].

С течением времени за счет диффузии ионов  $Al^{3+}$  в дисперсионную среду, активность АКФК может снижаться. Суммарный заряд АКФК (исходного и активированного) определяется исходя из экспериментально определенных значений  $\zeta$  – потенциала АКФК (4 мВ и 12 мВ, соответственно), распределения по крупности частиц дисперсной фазы и концентрации ионов  $Al^{3+}$ .

Потенциал поверхности  $\phi_0$  в соответствии с литературными данными рассчитывается следующим образом [10]:

$$\frac{-\zeta}{\sqrt{\ln \frac{1+B \cdot \cosh\left(|z|\bar{e} \cdot \zeta / k \cdot T\right)}{1+B}}} = \int_{\phi_0}^{\zeta} \frac{d\phi}{\sqrt{\ln \frac{1+B \cdot \cosh\left(|z|\bar{e} \cdot \zeta / k \cdot T\right)}{1+B}}} \quad (4)$$

где:

$$B = \frac{2C}{C - C_0} \quad (5)$$

$\phi_0$  – потенциал поверхности, В;

$\phi$  – текущее значение потенциала, В;

$\zeta$  – величина электрокинетического потенциала, В;

$\bar{e}$  – заряд электрона ( $1,6 \cdot 10^{-19}$  Кл);

$z$  – заряд иона, Кл;

$k$  – постоянная Больцмана ( $1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К);

$T$  – абсолютная температура (298 К);

$B$  – безразмерная величина;

$C$  – концентрация для данного электролита, моль/л;

$C_0$  – максимальное значение  $C$  для данного электролита, моль/л.

Согласно теории плоского конденсатора [4] поверхностный заряд рассчитывается по уравнению:

$$q_s = \frac{\epsilon_0 \cdot \epsilon}{\delta} \cdot \phi_0 \quad (6)$$

где:  $q_s$  – поверхностный заряд;

$\epsilon$  – относительная диэлектрическая проницаемость (для воды при  $T=298$  К:  $\epsilon=80$ );

$\epsilon_0$  – абсолютная диэлектрическая проницаемость ( $8,85 \cdot 10^{-12}$  Ф/м);

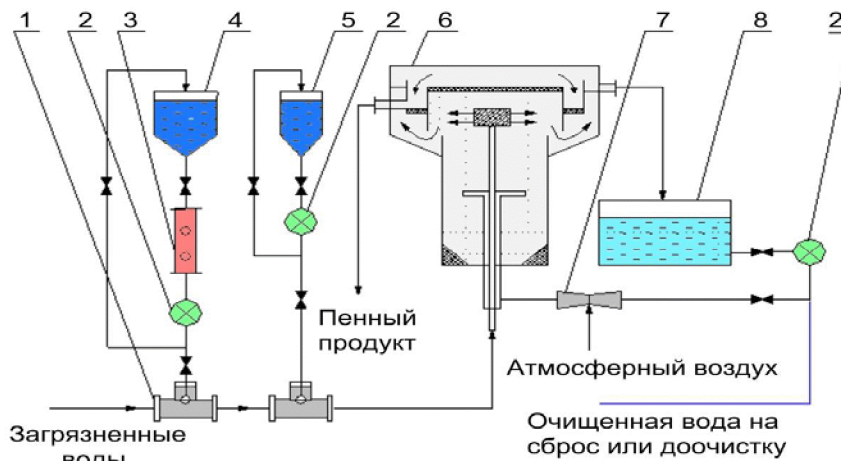
$\delta$  – толщина адсорбционного слоя ( $\sim 1$  нм [5]).

Взаимодействие коллоидной фракции АКФК с частицами загрязнений, имеющих отрицательный поверхностный заряд, обеспечивает полную компенсацию заряда их поверхности. Это в свою очередь обуславливает беспрепятственную коалесценцию с образованием агрегатов.

В связи с тем что суммарный заряд АКФК в данном случае меньше суммарного заряда загрязнений, некоторые частицы загрязнений не взаимодействуют с АКФК. Их заряд в данном случае не изменяется, и они остаются в агрегативно устойчивом состоянии. Установле-

но, что активированный АКФК обеспечивает при прочих равных условиях степень очистки воды 91,3 % по сравнению с 82,8 % без УЗ воздействия.

Эксперименты с использованием предварительно активированных реагентов позволили разработать и испытать с применением АКФК автономный пилотный блок УЗ реагентной флотации. Его принципиальная аппаратурно-технологическая схема представлена на рисунке 3.



**Рисунок 3 – Аппаратурно-технологическая схема флотационной очистки сточных вод с применением активированного коагулянта: 1 – гидродинамический излучатель; 2 – насос; 3 – ультразвуковой реактор; 4 – емкость коагулянта; 5 – емкость флокулянта; 6 – флотационный аппарат; 7 – гидродинамический кавитатор; 8 – емкость для сбора очищенной воды**

Эффективность предложенной схемы наглядно иллюстрируется помещенными в таблице 2 результатами очистки модельных вод и поверхностных стоков, поступающих в р. Москву в районе Краснопресненской набережной, на оснащенный УЗ реактором промышленного типоразмера пилотном стенде, представленном на рисунке 4.

Таблица 2

**Качество реагентной очистки сточных вод с УЗ воздействием**

Нефтезагрязненные воды	Концентрация нефтепродуктов, мг/л		Марка реагента	Степень очистки, %
	До очистки	После очистки		
Модельная смесь	500	12,9	Праестол	97,4
Модельная смесь	500	11,6	АКФК	97,7
Модельная смесь	500	11,4	АКФК, Праестол	97,7
Поверхностный сток	51,4	9,4	Праестол	81,7
Поверхностный сток	51,4	9,1	АКФК	82,3
Поверхностный сток	51,4	1,9	АКФК Праестол	96,3

#### Выводы

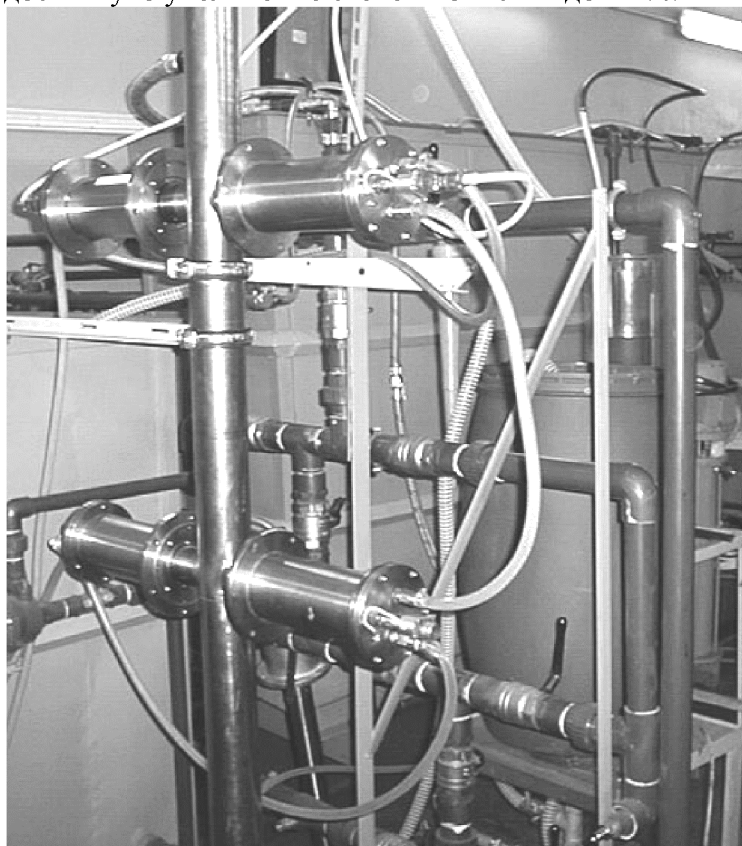
Экспериментально установлена возможность интенсификации флотационной очистки нефтезагрязненных стоков за счет предварительной УЗ активации реагентного комплекса АКФК.

С применением АКФК при очистке нефтезагрязненных стоков формируются скоагулированные агрегаты частиц загрязнений, образующие при флотации устойчивые флотационные комплексы.

В процессе лабораторных опытов зарегистрировано существенное увеличение степени

очистки загрязненных вод с концентрацией нефтепродуктов 25 мг/л после предварительной кратковременной УЗ обработки АКФК (20 мг/л по  $Al_2O_3$ ) с акустической мощностью 37 Вт/см<sup>2</sup> в течение 1 мин.

Повышенная активность АКФК после УЗ обработки сохраняется в течение не менее 72 часов. При этом достигнуто увеличение степени очистки до 10 %.



**Рисунок 4 – УЗ реактор в составе пилотного стенда**

Показано, что обработка АКФК УЗ обеспечивает повышение поверхностного заряда этого реагента примерно в 3 раза.

Понижение активности обработанного УЗ АКФК с течением времени объясняется диффузией ионов  $Al^{3+}$  в дисперсионную среду.

Разработан и испытан с применением АКФК автономный пилотный блок УЗ реагентной флотации с УЗ реактором промышленного типоразмера.

#### **Литература**

1. Кручинина Н.Е. Алюмокремниевые флокулянты-коагулянты в процессах водоподготовки и водоочистки: дис. докт. техн. наук. – Иваново, 2007. – 278 с.
2. Кручинина Н.Е., Тимашева Н.А., Кондратьева А.И., Бражник И.А. Очистка воды от глинистых взвесей // Научно-практический журнал «Вестник ИрГСХА» – Иркутск, 2012. – Выпуск 48, февраль. – с. 88-92.
3. Коагулянт-флокулянт алюмокремниевый. ТУ 2163-001-41542262-96.
4. Фролов Ю.Г. Коллоидная химия: Учебник для вузов. – М.: Альянс, 2004. – 464 с.
5. Israelachvili J.N. Intermolecular and surface forces. – Hardcover, 2011. – p. 674.
6. Drzymala J. Mineral Processing. Foundations of theory and practice of minerallurgy. 1st English edition. – Wroclaw, 2007. – p. 510.
7. О.В. Абрамов, В.О. Абрамов, Г.Б. Векслер, Е. В. Заботина, О.А. Каширская, Н.Н. Кулов, А.В. Школьников, Муллакаев М.С. Ультразвуковая интенсификация реагентной очистки поверхностных стоков от нефтепродуктов. Химическая технология. Том 9. № 5, 2008. – с. 226-232.

8. Аитова И.З., Карманов А.Е., Векслер Г.Б. Ультразвуковая интенсификация процесса реагентной флотации промышленных и поверхностных стоков // Химическое и нефтегазовое машиностроение. – 2010, № 11. – с. 15.
9. Абрамов В.О., Векслер Г.Б., Муллакаев М.С., Аитова И.З. Ультразвуковая интенсификация флотационной очистки поверхностных стоков у Студенец-Ваганьковского ручья на Краснопресненской набережной // Экология и промышленность России. – 2011, № 1. – с. 10-12.
10. Чантурия В.А., Вигдергауз В.Е. Электрохимия сульфидов. Теория и практика флотации. Издание второе, переработанное и дополненное. – М.: Руда и металлы, 2008. – 272 с.

### **Комбинированные схемы очистки водных систем**

к.х.н. проф. Беренгартен М.Г., к.т.н. Гуляева Е.С.

*Университет машиностроения*

8(499)267-07-02, berengarten@msuie.ru, egulyaeva@mail.ru

*Аннотация.* В статье рассмотрены пути модернизации существующих технологических схем. Приведены экспериментальные данные разделения солевых растворов электромембранным методом. Предложены варианты комбинированных схем очистки водных систем.

*Ключевые слова:* комбинированная схема, сточные воды, обессоливание, мембранные методы

#### **Введение**

Внедрение стандартов ISO 14000 актуально для промышленных предприятий РФ, несмотря на морально устаревшие технологические процессы и методы очистки водных систем, используемые на большинстве из них, поскольку это является неотъемлемым условием повышения конкурентоспособности и улучшения имиджа предприятия.

Полная замена применяемых систем обработки воды в настоящее время затруднена как по экономическим, так и по технологическим причинам (из-за непрерывности технологического процесса), при этом комбинированные схемы обработки воды позволят снизить издержки отставания и перейти к широко применяемым в других областях техники методам очистки жидкостей на базе безреагентных технологий.

Рассмотрим возможность применения комбинированных схем на примере подготовки обессоленной воды и очистки сточных вод.

#### **Подготовка обессоленной воды**

Для удовлетворения технологических требований, предъявляемых к качеству обессоленной воды, возникает необходимость в специальной физико-химической обработке природной воды. Нарушение качества воды в технологическом процессе приводит к ухудшению эксплуатационных и экономических показателей и ведет к перерасходу сырья, выходу из строя оборудования и т.д. Одновременно при разработке технологической схемы подготовки воды необходимо комплексно решить вопросы, связанные с утилизацией образующихся сточных вод.

Используемые в РФ традиционные технологии водоподготовки обеспечивают в большинстве случаев необходимый уровень очистки природных вод и доведения их качества до требований технической эксплуатации. Однако вопрос утилизации сточных вод не решался.

Анализ действующих схем водоподготовки позволяет сделать вывод, что к основным недостаткам химических технологий обработки воды следует отнести:

- 1) большие затраты реагентов на осветление и обессоливание воды, использование дорогостоящих ионообменных материалов в засыпных фильтрах, моральный и физический износ оборудования;