

Т. И. ХАЛТУРИНА
С. Г. ТРЕТЬЯКОВ
О. В. ЧУРБАКОВА
С. А. КОЗЛОВА

ЭЛЕКТРОКОАГУЛЯЦИОННАЯ ОБРАБОТКА СОВМЕСТНЫХ МАСЛОЭМУЛЬСИОННЫХ И ХРОМСОДЕРЖАЩИХ СТОЧНЫХ ВОД ПРЕДПРИЯТИЙ МЕТАЛЛООБРАБОТКИ

ELECTROCOAGULATION TREATMENT OF JOINT OIL-EMULSION
AND CHROME-CONTAINING WASTEWATER OF METALWORKING ENTERPRISES

Представлены результаты изучения процесса электрокоагуляционной обработки совместных маслоэмульсионных и хромсодержащих сточных вод, которые образуются на предприятиях металлообработки. Цель исследования: оптимизация процесса электрохимического обезвреживания совместного стока сточных вод, содержащих эмульгированные нефтепродукты и ионы шестивалентного хрома, и изучение состава и структуры осадка. Получены данные по изучению свойств и состава осадка, образующегося в процессе электрообработки совместно стока сточных вод, содержащих эмульгированные нефтепродукты и ионы шестивалентного хрома, для разработки технологии утилизации с помощью термогравиметрического и рентгенофазового анализов. Результаты исследований при планировании эксперимента позволили определить оптимальные режимы по величине pH и времени контакта.

Ключевые слова: ионы шестивалентного хрома, эмульгированные нефтепродукты, сточные воды, электрокоагуляция, планирование эксперимента, оптимизация, осадок, термогравиметрический анализ, рентгенофазовый метод, дифрактограмма, термограмма

Введение

На предприятиях металлообработки используются технологические схемы с отдельной электрохимической очисткой сточных вод, содержащих эмульгированные нефтепродукты и шестивалентный хром [1–6]. Установки по реализации электрообработки компактны, солевой состав очищенной воды не увеличивается и образуется меньшее количество осадка при сравнении с реагентной обработкой [7, 8]. Известно [5], что содержание Cr^{6+} в сточной воде не рекомендуется до 100 мг/дм^3 , так как вызывает пассивацию железных анодов из-за электролитического растворения и снижение выхода по току.

Целью настоящей работы являлось решение оптимизации процесса электрохимическо-

The results of studying the process of electrocoagulation processing of joint oil-emulsion and chromium-containing wastewaters, which are formed at metal-working enterprises, are presented. Objective: to optimize the process of electrochemical neutralization of a joint effluent stream containing emulsified oil products and hexavalent chromium ions, and to study the composition and structure of sludge. Data were obtained on the study of the properties and composition of the sludge formed during the electrical treatment of a joint effluent containing emulsified oil products and hexavalent chromium ions to develop a disposal technology using thermogravimetric and x-ray phase analyzes. The results of the research during the planning of the experiment made it possible to determine the optimal regimes by pH and contact time.

Keywords: hexavalent chromium ions, emulsified oil products, wastewater, electrocoagulation, experiment planning, optimization, sediment, thermogravimetric analysis, X-ray diffraction method, diffractogram, thermogram

го обезвреживания совместного стока сточных вод, содержащих эмульгированные нефтепродукты и ионы шестивалентного хрома.

Материалы и методы

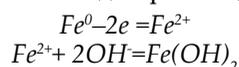
Экспериментальные исследования проводились на моделях стоков, содержащих концентрации нефтепродуктов от 50 до 1050 мг/дм^3 и ионов хрома до 60 мг/дм^3 , в электролизере объемом $0,5 \text{ л}$ с железными электродами, расстояние между которыми 8 мм , рабочая площадь $6,47 \text{ дм}^2$. Обработка происходила под воздействием постоянного тока. Концентрацию нефтепродуктов определяли с использованием концентратомера КН-2. Определение концентрации ионов хрома проводилось на атомно-абсорбционном

спектрометре 3300 производства фирмы Perkin-Elmer. Анализ химического состава осадка был изучен термогравиметрическим методом на приборе NETZSCH STA 449 F1. Для контроля результатов и более точного определения состава осадка был выполнен рентгенофазовый анализ при использовании дифрактометра ADVANCE-D8 фирмы Bruker AXS. Данные исследования совместного процесса электрообработки проводились с помощью планирования эксперимента по методу Бокса-Хантера для получения математических моделей. По уравнениям регрессии проведена оптимизация в программе MathCAD и построены диаграммы для анализа и регулирования режимов обработки совместных сточных вод.

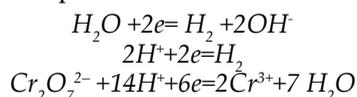
Результаты и обсуждение

В зависимости от соотношения объемов нефтесодержащих и хромсодержащих сточных вод реакция среды изменяется от нейтральной до кислой. Механизм обезвреживания совместного стока сточных вод, содержащих эмульгированные нефтепродукты и ионы шестивалентного хрома при электрообработке с растворимыми анодами, определяется процессами, происходящими как на электродах, так и за счет окислительно-восстановительной реакции в объеме обрабатываемой жидкости.

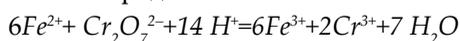
На железном аноде происходит процесс:



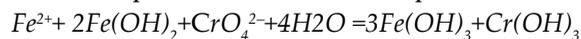
На катоде протекают следующие электрохимические процессы:



В кислой среде



В нейтральной и щелочной среде



Образующиеся гидроокиси являются хорошими сорбентами эмульгированных нефтепродуктов.

На кафедре ИСЗиС ИСИ Сибирского федерального университета были проведены исследования совместного процесса электрообработки с помощью планирования эксперимента по методу Бокса-Хантера для получения математических моделей [9]. В качестве варьируемых факторов были приняты:

x_1 – начальная концентрация нефтепродуктов, мг/дм³; x_2 – исходная концентрация хрома Cr⁺⁶, мг/дм³; x_3 – плотность тока, А/м²; x_4 – время контакта, мин; x_5 – значение pH.

Оценочные параметры:

Y_1 – остаточное содержание нефтепродуктов, мг/дм³; Y_2 – остаточное содержание хрома Cr⁺⁶, мг/дм³; Y_3 – удельный расход электроэнергии, кВт·ч/м³; Y_4 – удельный расход металла, г/м³·ч.

Уровни варьирования контролируемых и управляемых факторов определены на основе проведенного эксперимента и сведены в табл. 1.

Таблица 1
Уровни варьирования факторов

Фактор	Шаг варьирования Δx	Интервал варьирования				
		-2	-1	0	+1	+2
x_1	250	50	300	550	800	1050
x_2	15	0	15	30	45	60
x_3	8	5	13	21	29	37
x_4	2	1	3	5	7	9
x_5	1,2	2,2	3,4	4,6	5,8	7

Регрессионный анализ выполнен в программе «Microsoft Excel», в результате получены математические уравнения безразмерного масштаба:

– для остаточной концентрации нефтепродуктов:

$$\begin{aligned} Y_1 = & 1,7 + 1,3x_1 + 0,21x_2 - 0,23x_3 - 0,33x_4 - 0,92x_5 - \\ & - 0,68x_1x_3 + 1,26x_2x_3 - 0,5x_3x_4 + 0,28x_1x_4 - 0,8x_2x_4 + \\ & + 0,84x_1^2 + 0,33x_2^2 + 0,3x_3^2 + 0,1x_4^2 + 0,45x_5^2; \end{aligned}$$

– для остаточного содержания ионов хрома Cr⁺⁶:

$$\begin{aligned} Y_2 = & 0,14 + 0,04x_1 + 0,05x_2 - 0,005x_3 - 0,02x_4 + 0,03x_5 + \\ & + 0,08x_1x_3 + 0,02x_2x_3 - 0,02x_3x_4 - 0,02x_1x_4 - 0,02x_2x_4 + \\ & + 0,004x_1^2 + 0,01x_2^2 - 0,02x_3^2 - 0,01x_4^2 + 0,002x_5^2; \end{aligned}$$

– для удельного расхода электроэнергии:

$$\begin{aligned} Y_3 = & 7,96 + 0,39x_1 + 0,59x_2 + 0,41x_3 + 0,34x_4 - 0,15x_5 - \\ & - 1,13x_1x_3 - 0,19x_2x_3 - 1,21x_3x_4 + 0,5x_1x_4 + 0,41x_2x_4 + \\ & + 0,3x_1^2 - 0,07x_2^2 + 0,25x_3^2 + 0,25x_4^2 - 0,19x_5^2; \end{aligned}$$

– для удельного расхода металла:

$$\begin{aligned} Y_4 = & 16,09 + 0,32x_1 + 0,86x_2 + 1,03x_3 + 0,54x_4 + 0,24x_5 - \\ & - 1,0x_1x_3 - 0,58x_2x_3 - 1,75x_3x_4 + 1,27x_1x_4 - 0,32x_2x_4 + \\ & + 0,74x_1^2 + 0,74x_2^2 + 0,69x_3^2 + 0,65x_4^2 + 0,18x_5^2. \end{aligned}$$

Регулировочные диаграммы оптимизации процесса проводились при использовании программного компонента «MathCad» (рис. 1, 2).

Планирование по методу Бокса-Хантера позволило получить математические модели для дальнейшей оптимизации диссоциативно-шагового методом. Результаты получены для двух режимов:

– при варьировании начальной концентрации нефтепродуктов плотность тока 13–32 А/м², время контакта 5–9 мин;

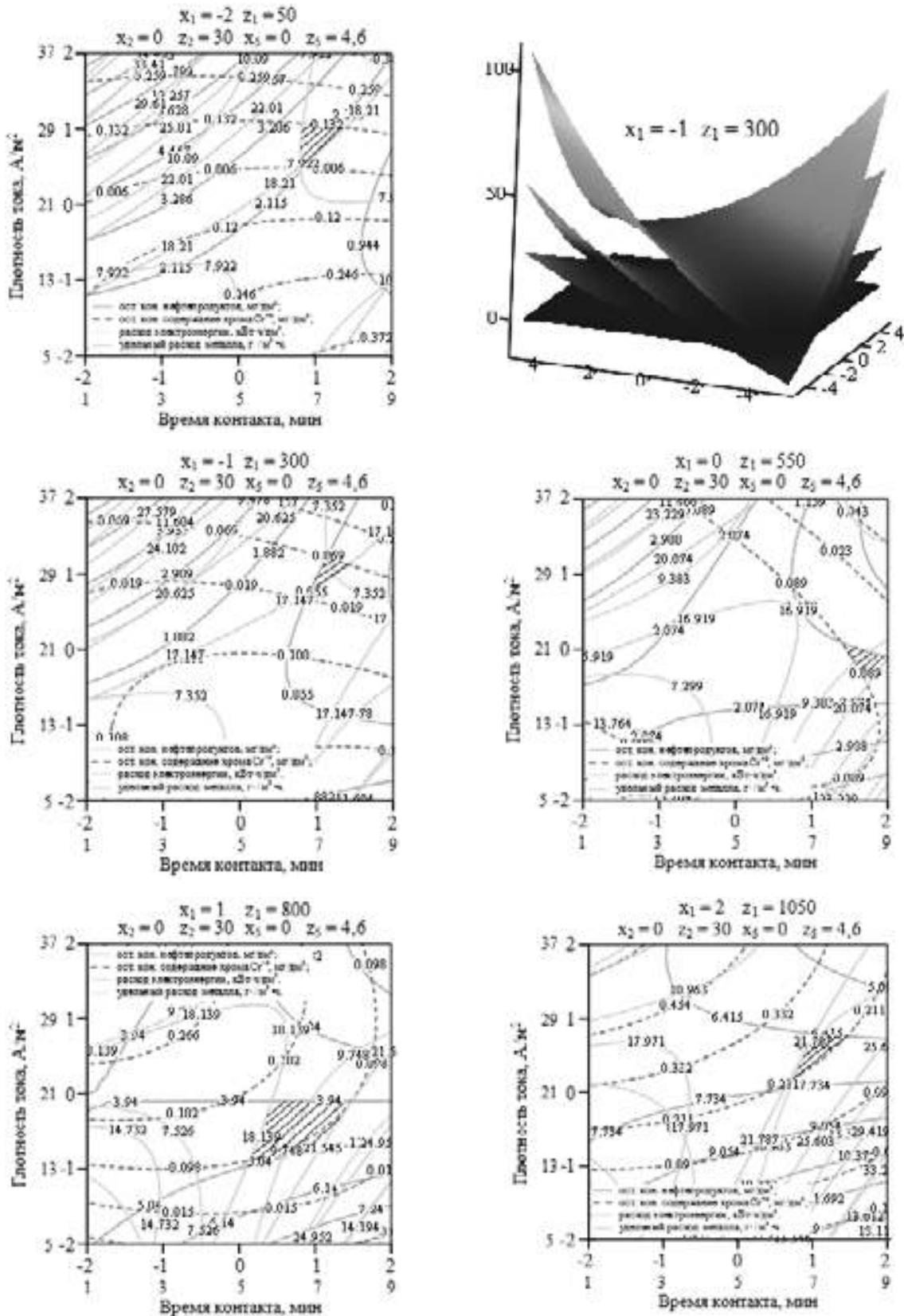


Рис. 1. Регулировочные диаграммы при варьировании начальной концентрации нефтепродуктов

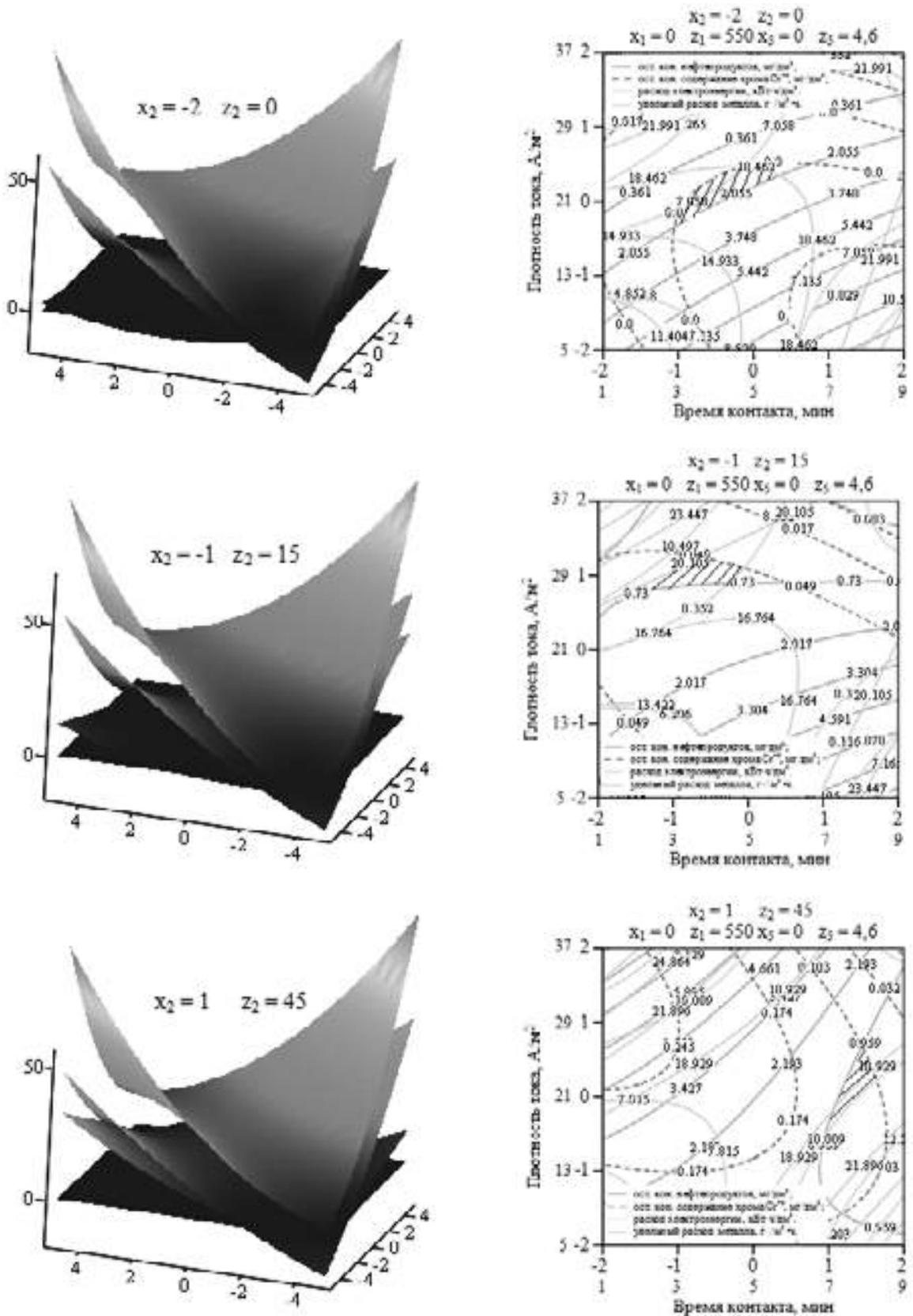


Рис. 2. Регулирующие диаграммы при варьировании начальной концентрации ионов хрома

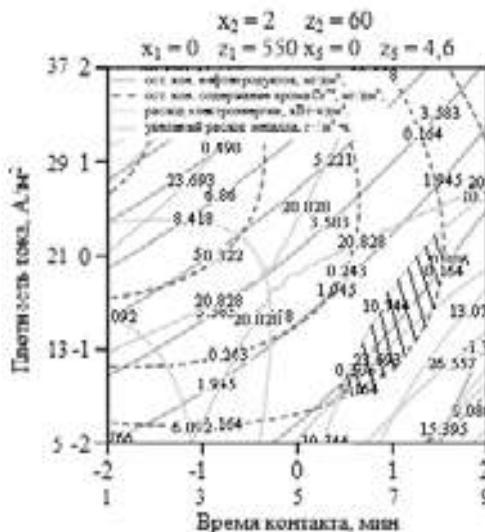
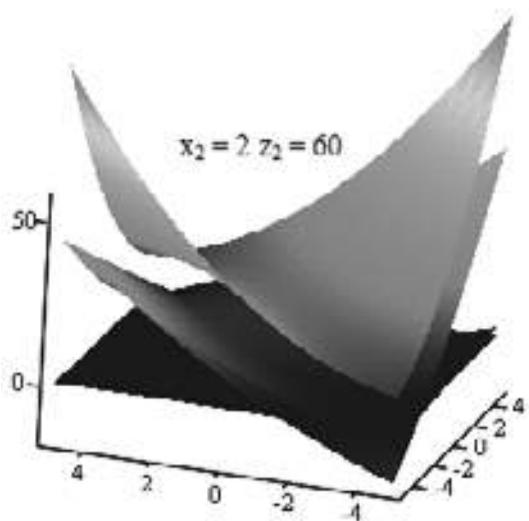


Рис. 2. Окончание

– при варьировании начальной концентрации ионов хрома плотность тока 8–31 А/м², время контакта 2–9 мин.

После электрокоагуляционной обработки жидкость доводилась до значения рН 7,8 при добавлении суспензии известкового молока для последующего отделения осадка. Были определены свойства, состав и структура осадка электрокоагуляционной обработки смеси сточных вод, содержащих эмульгированные нефтепродукты и ионы шестивалентного хрома. Свойства осадка электрокоагуляционной обработки смеси сточных вод представлены в табл. 2.

Анализ осадка электрокоагуляционной обработки сточных вод, содержащих эмульгированные нефтепродукты и ионы шестивалентного хрома, проводили на приборе

NETZSCH германского производства, марки STA 449 F1 Jupiter, 2007 года выпуска в спектре 30/20,0 (к/мин)/1000 (рис. 3).

Термические кривые показывают пик при $t = 146,4\text{ }^\circ\text{C}$, характерный для дегидратации, термоэффект при $t = 375,0\text{ }^\circ\text{C}$ указывает на наличие гетита, экзоэффект при $t = 782,3\text{ }^\circ\text{C}$ объясняет присутствие в осадке магнетита, эндоэффект при $t = 800,0\text{ }^\circ\text{C}$ связан с разложением карбонатов. Остаточная масса составляет 69,58 %.

Исследование структуры и химического состава осадка рентгенофазовым методом при помощи дифрактометра «Advance D8» фирмы Bruker в $\text{Cu-K}\alpha$ –излучении при использовании рентгеновской картотеки РД F-2 (2007) позволило идентифицировать различные фазы кристаллических веществ в виде порошкообразного образца и в результате получить дифракционную картину с изображением межплоскостных расстояний [10].

Структура и химический состав осадка представлены на дифрактограмме (рис. 4), где четко выявлены интенсивные линии, характерные для гематита $d=3,5$; $d=2,67$; $d=2,4$; $d=1,94$; $d=1,6$, при этом дифракционные максимумы с $d=3,5$; $d=2,67$; $d=2,4$, характерные для гематита, пересекаются с линиями, относящимися к Cr_2O_3 . Линии с $d=2,8$; $d=2,3$; $d=1,8$; $d=1,74$; $d=1,54$; $d=1,49$ характерны для CaCO_3 .

Выводы. Планирование по методу Бокса-Хантера позволило получить математические модели для дальнейшей оптимизации диссоциативно-шаговым методом, результаты получены для двух режимов:

– при варьировании начальной концентрации нефтепродуктов плотность тока 13–32 А/м²; время контакта 5–9 мин;

Таблица 2

Свойства осадка

ρ , г/см ³	W, %	Сухой остаток после просуш., г/дм ³	Прокал. остаток, г/дм ³ , при 800 °С	Потери при прокал., г/дм ³ , при 800 °С	Зольность, % при 800 °С	Замасленность, %	Уд. сопротивление фильтра, см/г
0,9897	99,21	7,8	5,3	2,5	68	32	$530 \cdot 10^{10}$

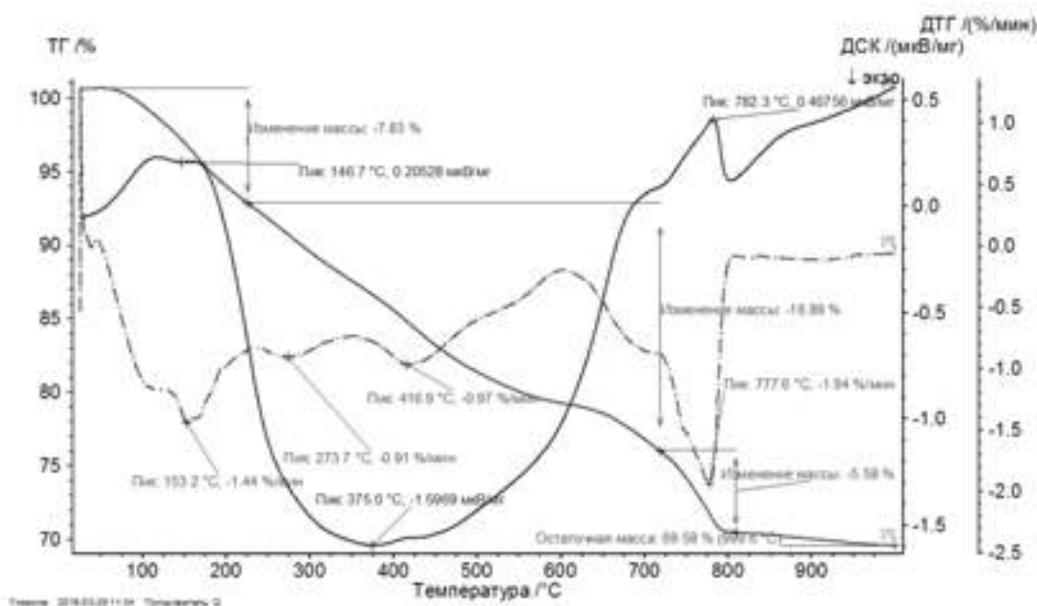


Рис. 3. Термограмма осадка электрокоагуляционной обработки сточных вод, содержащих нефтепродукты и ионы хрома (VI)

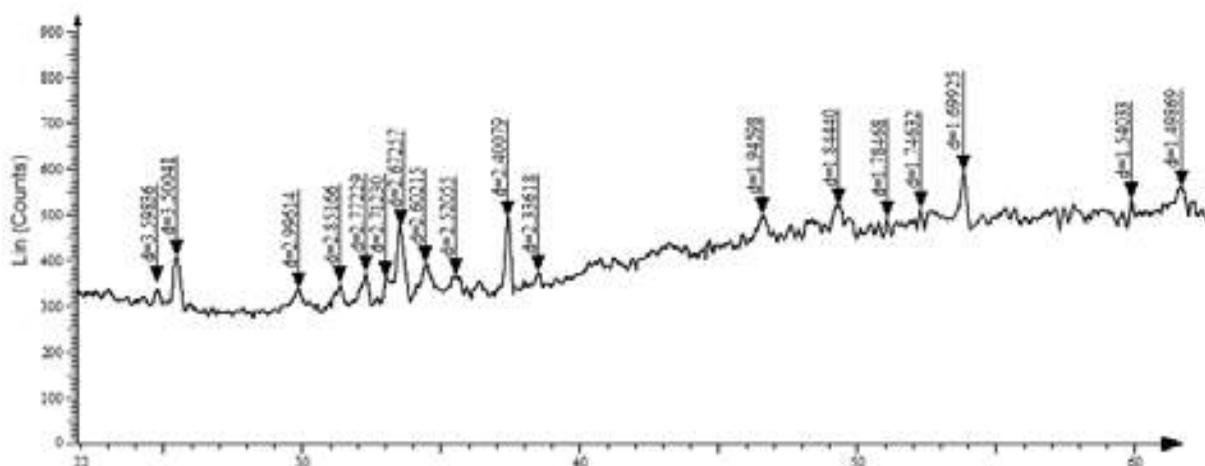


Рис. 4. Диффрактограмма осадка электрокоагуляционной обработки сточных вод, содержащих нефтепродукты и ионы хрома (VI)

– при варьировании начальной концентрации ионов хрома плотность тока 8–31 А/м²; время контакта 2–9 мин.

Определен химический состав осадка совместного стока термогравиметрическим методом, основанный на изменении массы исследуемых образцов при нагревании в зависимости от температуры на приборе NETZCHSTA 449 F1 в диапазоне 30,0/20,0 (к/мин)/1000.

Выполнен рентгенофазовый анализ при использовании дифрактометра ADVANCE-D8 фирмы «BrukerAXS» для контроля результатов и более точного определения состава.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Руденко Т.М. Разработка эффективной технологии очистки сточных вод, содержащих нефтепродукты: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Новосибирск: изд-во НГАСУ, 2008.

2. Халтурина Т.И., Козлова С.А., Чурбакова О.В., Третьяков С.Г. Оптимизация технологического процесса электрокоагуляционной обработки сточных вод, содержащих эмульгированные нефтепродукты // Вестник КрасГАУ. 2017 № 5. С. 51–58.

3. Халтурина Т.И., Бобрик А.Г., Чурбакова О.В. Реагентная очистка хромсодержащих сточных вод // Вестник ИрГТУ. 2014. № 6. С. 128–134.

4. Халтурина Т.И., Чурбакова О.В., Бобрик А.Г. К вопросу электрохимического обезвреживания хромсодержащих сточных вод // Вестник ИрГТУ. 2014. № 3(86). С. 103–107.

5. Урецкий Е.А. Ресурсосберегающие технологии в водном хозяйстве промышленных предприятий. Брест, 2007. 396 с.

6. Зубарева М.Н., Филиппова М.И., Дегтев Г.И. Способы очистки сточных вод от соединений хрома (VI) // Экология и промышленность России. 2005. № 2. С. 30–33.

7. Халтурина Т.И., Руденко Т.М., Чурбакова О.В. Исследование технологии электрохимической обработки сточных вод, содержащих эмульгированные нефтепродукты // Изв. вузов. Строительство. 2008. № 8. С. 56–60.

8. Халтурина Т.И., Чурбакова О.В. К вопросу электрокоагуляционной очистки сточных вод, содержащих эмульгированные нефтепродукты // Вестн. КрасГАУ. 2016. № 5. С. 91–99.

9. Батрак А.П. Планирование и организация эксперимента. Красноярск: Изд-во СФУ. 2010. 60 с.

10. Брандон Д., Каплан У. Микроструктура материалов. Методы исследования и контроля. М.: Техносфера, 2004. 384 с.

REFERENCES

1. Rudenko T.M. *Razrabotka effektivnoy tekhnologii ochistki stochnykh vod, sodержashchih nefteprodukty*. Kand, Diss. [Development of effective technology for treatment of wastewater containing petroleum products, Cand. Diss.]. Novosibirsk, NGASU, 2008.

2. Khalturina T.I., Kozlova S.A., Churbakova O.V., Tret'yakov S.G. Optimization of the process of electrocoagulation treatment of waste water containing emulsified petroleum products. *Vestnik KrasGAU* [The Bulletin of KrasGAU], 2017, no. 5, pp. 51–58. (in Russian)

3. Khalturina T.I., Bobrick A.G., Churbakova O.V. Reagent treatment of chromium-containing waste water. *Vestnik IrGTU* [Proceedings of Irkutsk State Technical University], 2014, no. 6, pp.128–134. (in Russian)

4. Khalturina T.I., Churbakova O.V., Bobrick A.G. K To the question of electrochemical decontamination of chromium-containing waste water. *Vestnik IrGTU* [Proceedings of Irkutsk State Technical University], 2014, no. 3(86), pp.103–107. (in Russian)

5. Uretsky E.A. *Resursosberegayushie tekhnologii v vodnom khozyaystve promyshlennyykh predpriyatiy* [Resource-saving technologies in the water economy of industrial enterprises]. Brest, 2007. 396 p.

6. Zubarev M.N., Filip'eva M.I., Degtev G.I. Methods of treatment of waste water from chromium compounds (VI). *Ekologiya i promyshlennost' Rossii* [Ecology and Industry of Russia], 2005, no. 2, pp 30–33. (in Russian)

7. Khalturina T.I., Rudenko T.M., Churbakova O.V. Research of the technology of electrochemical treatment of waste water containing emulsified petroleum products. *Izv. vuzov. Stroitel'stvo* [News of Higher Educational Institutions. Construction], 2008, no. 8, pp 56–60. (in Russian)

8. Khalturina T.I., Churbakova O.V. On the issue of electrocoagulation treatment of waste water containing emulsified petroleum products. *Vestnik KrasGAU* [The Bulletin of KrasGAU], 2016, no. 5, pp. 91–99. (in Russian)

9. Batrak A.P. Planning and organization of the experiment. Study manual. SFU publishing house, 2010. 60 p.

10. Brandon D., Kaplan W. *Microstruktura materialov. Metody issledovaniya i kontrolya* [Microstructure of materials. Methods of research and control]. Moscow, Technosphere Publ, 2004. 384 p.

Об авторах:

ХАЛТУРИНА Тамара Ивановна

кандидат химических наук, профессор кафедры инженерных систем зданий и сооружений Сибирский федеральный университет Инженерно-строительный институт 660041, Россия, г. Красноярск, пр. Свободный, 79 E-mail: THal1965@yandex.ru

ТРЕТЬЯКОВ Сергей Геннадьевич

аспирант Сибирский федеральный университет Инженерно-строительный институт 660041, Россия, г. Красноярск, пр. Свободный, 79 E-mail: ts18@mail.ru

КХАЛТУРИНА Tamara I.

PhD in Chemistry, Professor of the Engineering Systems of Buildings and Structures Chair Siberian Federal University School of Engineering and Construction 660041, Russia, Krasnoyarsk, Svobodny av., 79 E-mail: THal1965@yandex.ru

TRETYAKOV Sergey G.

Postgraduate Student Siberian Federal University School of Engineering and Construction 660041, Russia, Krasnoyarsk, Svobodny av., 79 E-mail: ts18@mail.ru

ЧУРБАКОВА Ольга Викторовна

кандидат технических наук, доцент кафедры инженерной экологии и безопасности жизнедеятельности
Сибирский федеральный университет
Инженерно-строительный институт
660041, Россия, г. Красноярск, пр. Свободный, 79
E-mail: ochurbacova@mail.ru

CHURBAKOVA Olga V.

PhD in Engineering Science, Associate Professor of the Environmental Engineering and Life Safety Chair
Siberian Federal University
School of Engineering and Construction
660041, Russia, Krasnoyarsk, Svobodny av., 79
E-mail: ochurbacova@mail.ru

КОЗЛОВА Светлана Александровна

магистрант
Сибирский федеральный университет
Инженерно-строительный институт
660041, Россия, г. Красноярск, пр. Свободный, 79
E-mail: svetlanakozlova@mail.ru

KOZLOVA Svetlana A.

Master's Degree Student
Siberian Federal University
School of Engineering and Construction
660041, Russia, Krasnoyarsk, Svobodny av., 79
E-mail: svetlanakozlova@mail.ru

Для цитирования: Халтурина Т.И., Третьяков С.Г., Чурбакова О.В., Козлова С.А. Электрокоагуляционная обработка совместных маслоэмульсионных и хромсодержащих сточных вод предприятий металлообработки // Градостроительство и архитектура. 2019. Т. 9, № 4. С. 66–73. DOI: 10.17673/Vestnik.2019.04.11.

For citation: Khalturina T.I., Tretyakov S.G., Churbakova O.V., Kozlova S.A. Electrocoagulation Treatment of Joint Oil-emulsion and Chrome-containing Wastewater of Metalworking Enterprises. *Gradostroitel'stvo i arhitektura* [Urban Construction and Architecture], 2019. Vol. 9, no. 4. Pp. 66–73. (in Russian) DOI: 10.17673/Vestnik.2019.04.11.

Уважаемые читатели!

Центр инженерно-технических разработок СамГТУ (ЦИТР СамГТУ)
приглашает к сотрудничеству.

Основные направления деятельности Центра:

- выполнение полного цикла создания проектно-сметной документации для строительства объектов гражданского и промышленного назначения
- выполнение работ по обследованию технического состояния объектов строительства
- осуществление авторского, технического надзора, строительного контроля
- выполнение работ по строительству и реконструкции объектов, научно-методическое руководство проектными и строительными работами
- разработка и апробация новых технологий и методов в архитектуре и проектировании и строительстве зданий и сооружений
- координация разработки и продвижения новых образовательных программ в области архитектуры, проектирования и строительства
- предоставление консалтинговых услуг в сфере проектной и инженерно-технической деятельности

Руководитель Романчиков Вячеслав Викторович

Контакты:

443110, Россия, г. Самара, ул. Ново-Садовая, 18, оф. 3
тел. +7(937)070-19-02
E-mail: romanchikoff@mail.ru