

**УДК 628.3.034.2****Г.В. СЛЕПЦОВ**, канд. техн. наук, старший научный сотрудник

НПФ «Экополимер», г. Харьков

Л.Я. ШЕВЧЕНКО, докт. техн. наук, профессор

Харьковский институт экологии и социальной защиты, г. Харьков

О.В. СЛЕПЦОВА, студент, **Е.С. ЛИСОГОР**, канд. техн. наук, доцент

Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт» (НТУ «ХПИ»), г. Харьков

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ МАСЛОЭМУЛЬСИОННЫХ СТОЧНЫХ ВОД

Рассмотрено влияние термодинамических факторов на эффективность реагентной очистки стойких маслоэмульсионных сточных вод. Показано, что использование специальных технологических приемов, учитывающих существенное влияние на скорость и степень очистки такого фактора, как химическое средство, позволяет не только повысить эффективность процесса очистки, но и снизить энергозатраты на него.

Ключевые слова: маслоэмульсионные сточные воды, технология очистки, аспекты термодинамические.

Маслоэмульсионные сточные воды (МЭСВ) принадлежат к числу наиболее распространенных среди промышленных и коммунальных сточных вод, что обусловлено повсеместным применением горюче-смазочных, эмульсионных и содержащих масла материалов в быту, промышленности (на металлообрабатывающих, машиностроительных предприятиях, нефтебазах и др.), а также на транспорте. МЭСВ представляют собой особую группу, так как являются агрегативно-устойчивыми – образуют устойчивую пену, компоненты которой практически не подвержены биологической деструкции. Это препятствует очистке сточных вод на городских очистных сооружениях. МЭСВ подвергаются коагуляции с трудом: коагулюм, полученный после обработки коагулянтами, осаждается очень медленно, а коагуляционные осадки, как правило, не поддаются обезвоживанию.

Эмульсия – это двухфазная термодинамическая система с дисперсной фазой в виде капель жидкости, распределенных в другой жидкости, которая не смешивается с каплями первой. Различают прямые эмульсии – «масло в воде» (МВ) и обратные – «вода в масле» (ВМ). Диаметр диспергированных капель составляет 0,1–100 мкм. Термодинамически такая система не может быть агрегативно-устойчивой, так как граница раздела между фазами обладает поверхностной энергией, а слияние капель между собой (коалесценция) приводит к уменьшению площади поверхности раздела фаз и, следовательно, к уменьшению свободной энергии системы. Агрегативная устойчивость масляных эмульсий до-

стигается введением поверхностно-активных веществ (ПАВ), способствующих снижению поверхностного натяжения, а значит и поверхностной энергии. Кроме того, агрегативная устойчивость увеличивается при введении электролитов (как правило, щелочных) – за счет адсорбции ионов на поверхности раздела «масло-вода», в результате чего капли дисперсной фазы заряжаются одноименно [1, 2].

Очистка сточных вод, являющихся прямыми эмульсиями МВ, сводится к нарушению их агрегативной устойчивости, разделению фаз, т.е. слоев масла и воды, и последующей доочистке водной фазы от остатков диспергированного и растворенного масла.

Характерными примерами МЭСВ являются отработанные смазочно-охлаждающие жидкости (СОЖ) и моющие растворы (МР). В состав отработанных СОЖ и МР входят нефтепродукты, ПАВ, электролиты щелочного характера (сода, метасиликат натрия, фосфаты, моно- и диэтиламины), а также дезинфицирующие средства. МЭСВ с трудом подвергаются очистке не только из-за присутствия в них больших концентраций нефтепродуктов, но и вследствие действия мощных стабилизирующих факторов. В меньшей степени стабилизированы нефтепродукты в поверхностных ливневых сточных водах (ЛСВ). Несмотря на это, их очистка до широко распространенной нормы – 0,05 мг/л – также представляет трудную техническую задачу.

В данной работе исследована возможность повышения эффективности очистки МЭСВ за счет увеличения

скорости осаждения коагулюма. Для сравнения были использованы две технологии очистки МЭСВ, на первой стадии которых сточные воды обрабатывали раствором сульфата алюминия либо кислым раствором сульфата железа (II). Следующие основные стадии технологий включают: обработку смеси щелочным реагентом, например раствором едкого натра, до получения pH, равного 6,5–7,5; разделение фаз – отделение водной фазы от маслосодержащего осадка.

Объектом исследования служили отработанные СОЖ, приготовленные из эмульсоллов («Укринол-1», НГЛ-205 и др.), с концентрацией масел 2–5 г/л. Доза реагентов составляла 50–120 мг/л в пересчете на металл. В очищенной воде (в отделенной водной фазе) содержание масел составляло 25–50 мг/л. Путем дополнительной очистки этот показатель может быть доведен до уровня 2,0–0,1 мг/л, а многостадийная доочистка позволяет достичь еще более низких концентраций масел в жидкости.

В данной работе основное внимание уделено кинетике осветления коагулированных МЭСВ после их обработки сульфатом алюминия и кислым раствором сульфата железа (II). Результаты исследований приведены на рис. 1, 2, из которых видно, что реагентная обработка кислым раствором сульфата железа (II) обеспечивает значительно более высокую степень осветления (рис. 1) при более высокой скорости (рис. 2) по сравнению с обработкой раствором сульфата алюминия.

Использование в качестве коагулирующего реагента кислого раствора сульфата железа (II) более эффективно в силу особой природы железного коагулянта: после подщелачивания железо (II) быстро окисляется кислородом воздуха до трехвалентного состояния и образует нерастворимый тяжелый осадок оксида железа (III), который является хорошим адсорбентом масла. Кроме того, благотворное влияние оказывают на эффективность очистки МЭСВ термодинамические факторы, усиливающиеся при переходе с одной технологии на другую, о чем будет подробнее рассказано ниже.

Серия экспериментов, результаты которых представлены на рис. 1, 2, характеризуется следующими показателями: начальное содержание масел – 40 г/л, конечное – 35–55 мг/л; продолжительность процесса – три часа с сульфатом алюминия и 25–40 мин – с подкисленным сульфатом железа; соотношение между значениями химического сродства $A_{ch-Fe} / A_{ch-Al} = 1,5$, соотношение скоростей процессов $V_{Fe} / V_{Al} = 10$.

Другая серия экспериментов была проведена с отработанной СОЖ. Начальное содержание масел составило 10 г/л, конечное – 35–50 мг/л. Если с сульфатом алюминия процесс длился 4,5 часа, то с подкисленным сульфатом железа – 20–30 мин. Соотношение между значениями

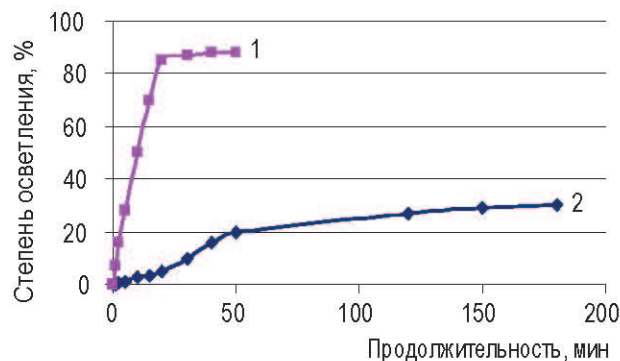


Рисунок 1 – Кинетика осаждения коагулюма после обработки МЭСВ:

кислым раствором сульфата железа (II) (кривая 1), начальное содержание масел – 40 г/л, конечное – 0,035 г/л; доза железа – 100 мг/л; раствором сульфата алюминия (кривая 2), начальное содержание масел – 40 г/л, конечное – 0,05 г/л; доза алюминия – 120 мг/л

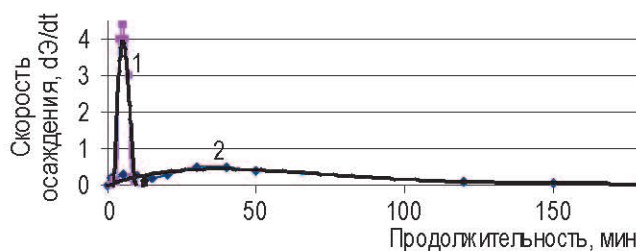


Рисунок 2 – Скорость осаждения коагулюма после обработки МЭСВ:

кислым раствором сульфата железа (II) (кривая 1); раствором сульфата алюминия (кривая 2); (Э – эффект осаждения)

химического сродства $A_{ch-Fe} / A_{ch-Al} = 4,5$, соотношение скоростей процессов $V_{Fe} / V_{Al} = 10–17$.

Покажем, что наблюдаемые эффекты обусловлены особенностью термодинамики неравновесных процессов.

Известно, что потери энергии при протекании химических реакций пропорциональны (равны) производству энтропии, т.е. скорости ее возникновения внутри системы. Производство энтропии в системе $d_i S / dt$ определяется соотношением [3]

$$d_i S / dt = A_{ch} / T, \tag{1}$$

где T – температура, K ; A_{ch} – химическое сродство реакции [1].

$$A_{ch} = R \cdot T \cdot \ln \frac{K_r}{\prod C_k^{\nu_k}}, \tag{2}$$



где $\prod C_k^j$ – произведение начальных концентраций реагентов в степенях j , равных соответствующим стехиометрическим коэффициентам; K_i – константа равновесия (термодинамическая); T – температура; R – универсальная газовая постоянная.

Источником потока энтропии является именно неравновесность процесса, при этом производство энтропии

$\frac{d_i S}{dt}$ растет с увеличением степени неравновесности

(или химического сродства) процесса. Производство энтропии в единицу времени и в единице объема (местное производство энтропии) σ связано с энтропией $d_i S$, образующейся необратимо в системе, объемным интегралом

$$\frac{d_i S}{dt} = \frac{1}{T} \int_V \sigma dV. \quad (3)$$

Допущение о возможности существования локальных равновесий в системе при протекании неравновесного процесса дает возможность записать уравнение для σ в виде

$$\sigma = \frac{J_S}{T} \text{grad}(-T) + \sum_i \frac{J_i}{T} \text{grad}(-\mu_i) + \frac{J_{ch}}{T} A_m^n, \quad (4)$$

где J_S – поток энтропии; J_i – поток компонента i ; μ_i – химический потенциал компонента i ; J_{ch} – скорость химического изменения в единице объема; T – абсолютная температура системы; K_i ; A_m^n – химическое сродство реакции.

После подстановки (4) в (3) получим [4]

$$T \frac{d_i S}{dt} = \int_V [J_S \text{grad}(-T) + \sum_i J_i \text{grad}(-\mu_i) + J_{ch} A_m^n] dV. \quad (5)$$

Уравнение (5) свидетельствует о том, что локальное изменение энтропии зависит от температуры, химических потенциалов компонентов, химического сродства, а также величин потоков – тепла, веществ, скорости процесса – и может быть выражено суммой произведений потоков на соответствующие сопряженные силы.

Неравновесная термодинамика позволяет вблизи состояния термодинамического равновесия установить связь между такими термодинамическими характеристиками, как химическое сродство A_m^n и скорость химической реакции ω [5], которая определяется по формуле

$$\omega = k_1 \prod C^{v_i} \left(1 - \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{\prod C^{v_i}}{\prod C^{v_i}} \right), \quad (6)$$

где C^{v_i} и C^{v_i} – равновесная и исходная концентрации компонентов; k_1 и k_2 – константы скорости прямой и обратной реакций.

Учитывая, что химическое сродство реакции A_m^n равно изменению свободной энергии ΔG , взятому с обратным знаком ($A_m^n = -\Delta G$), имеем

$$\Delta G = \left(-RT \ln K_c + RT \ln \frac{\prod C^{v_i}}{\prod C^{v_i}} \right) \Delta \lambda, \quad (7)$$

после преобразований получим

$$\omega = \omega_1 \frac{A_m^n}{RT}, \quad (8)$$

где ω и ω_1 – общая и прямая скорости реакции соответственно.

Уравнение (8) справедливо для химических процессов, в то время как исследованные нами процессы не являются только химическими. Во-первых, они – многостадийные, во-вторых, значительный вклад в общую скорость процесса вносит скорость осаждения коагулюма. Такие стадии, как изменение pH и взаимодействие ионов-коагулянтов с частицами масла, протекают гораздо быстрее, чем осаждение коагулюма. Поэтому необходимо учесть влияние всех факторов (отдельных стадий процесса, включая осаждение) на общую скорость и принять, что константа скорости является функцией констант скоростей отдельных стадий процесса:

$$\omega_1 \approx f(k_{1..i}, k_{oc}), \quad (9)$$

где $k_{1..i}$ – константы скорости отдельных стадий; k_{oc} – константа скорости осаждения коагулюма.

Таким образом, скорость химического процесса пропорциональна химическому сродству, которое, в свою очередь, отражает степень отклонения системы от равновесия и определяет скорости отдельных стадий процесса, а также потери энергии.

Процесс очистки МЭСВ включает нейтрализацию их щелочных компонентов, введение коагулянта (ионов железа (II) или алюминия), подщелачивание и разделение фаз отстаиванием. Поэтому скорость процесса определяется скоростью отдельных стадий, протекающих последовательно-параллельно. Степень подкисления при обработке кислым раствором железа (II) (до pH = 2–3) больше по сравнению с обработкой раствором алюминия (до pH = 5–6). Это приводит к тому, что в рассматриваемых процессах химическое сродство в первом случае больше, чем во втором ($A_{ch-Fe} > A_{ch-Al}$), в 1,5–4,5 раза. Как следует из (4), увеличение химического сродства сопровождается ростом производства энтропии, благодаря чему скорость коалесценции (слияния) масляных капель эмульсии повышается. При обработке смеси раствором сульфата алюминия ее pH снижается незначительно (на 1,5–2,5). В случае обработки кислым раствором железа (II) pH вначале

уменьшается до 2–3, а затем происходит интенсивное подщелачивание, которое приводит к окислению ионов Fe^{2+} кислородом воздуха до Fe^{3+} , в результате чего скорость коалесценции масляных капель резко возрастает, так как согласно правилу Шульце-Гарди $C_{кр} \sim z^6$. Поэтому процесс очистки МЭСВ кислым раствором железа (II) завершается (степень осаждения – 90 %) через 15–20 мин, в то время как при обработке сточных вод сульфатом алюминия в течение 180 мин степень осветления достигает только 30 %. Таким образом, при выборе в качестве коагулянта железа вместо алюминия и увеличении степени подкисления скорость коалесценции и разделения фаз возрастает, что обусловлено особенностью термодинамики рассматриваемого процесса.

ВЫВОДЫ

Как свидетельствуют проведенные исследования, степень осаждения коагулюма можно повысить, если переместить МЭСВ (как термодинамическую систему) в очень неравновесное состояние, а затем установить равновесие в другой области рН.

Учет термодинамических факторов и более эффективное использование энергии химических процессов

Розглянуто вплив термодинамічних факторів на ефективність реагентної очистки стійких маслоемulsion-них стічних вод. Показано, що використання спеціальних технологічних прийомів, які враховують істотний вплив на швидкість і ступінь очищення такого фактора, як хімічна спорідненість, дозволяє не тільки підвищити ефективність процесу очищення, а й знизити енерговитрати на нього.

позволяють уменьшить объем реактора и сократить энергозатраты на очистку МЭСВ.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Адамсон А.** Физическая химия поверхностей : пер. с англ. / А. Адамсон. – М. : Мир, 1979. – 569 с.
2. **Китченер Дж.А.** Теория стабильности эмульсий / Дж.А. Китченер, П.Р. Массельвайт. В кн. : Эмульсии / под ред. Ф. Шермана ; пер. с англ. под ред. А.А. Абрамзона. – Л. : Химия, 1972. – С. 75–124.
3. **Хаазе Р.** Термодинамика необратимых процессов ; пер. с нем. / Р. Хаазе. – М. : Мир, 1967. – 544 с.
4. **Goda Takeshi.** Evaluation of thermodynamical efficiency of reverse osmosis process using entropy / Goda Takeshi, Tai Shingo, Yamane Atsuko N. // Water Research. – 1981. – V. 15, N 12. – P. 1305-1311.
5. **Колесников И.М.** Краткий курс химической термодинамики / И.М. Колесников, Е.П. Бабин. – К. : Вища школа, 1988. – 200 с.

Поступила в редакцию 23.04.2013

Influence of thermodynamic factors on efficiency of reagent treatment of persistent oil-emulsion effluents is considered. It is shown that using of special technological approaches, taking into account significant impact on rate and degree of purification of the factor such as chemical affinity, enables both improving efficiency of cleaning process and reducing its energy consumption.