

М.И. ДОНЧЕНКО, докт. техн. наук,

О.Г. СРИБНАЯ, канд. техн. наук, НТУУ «КПИ», г. Киев

Ф.И. ГОНЧАРОВ, канд. техн. наук,

В.Н. ШТЕПА, канд. техн. наук, НУБиПУ, г. Киев,

ОЧИСТКА РАСТВОРОВ ОТ ДИСПЕРСНЫХ ПРИМЕСЕЙ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОКОАГУЛЯЦИИ.

2. ОСАЖДЕНИЕ ГЛИНИСТЫХ ПРИМЕСЕЙ ПРИ ПЕРЕМЕННЫХ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ РЕЖИМАХ, ФАКТОРНЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ

За допомогою факторного експерименту досліджено процес очистки модельного розчину, який імітує річкову воду, від глинистих завислих речовин. Лабораторні випробування методу електрокоагуляції на реальному об'єкті – стічних водах птицефабрики – показали, що після 30 – 40 хвилин відстоювання обробленої води концентрація дисперсних домішок знижується майже в 100, а органічних речовин – приблизно в 10 разів.

The process of the purification of the model solution, which imitates the river water, from the clay admixtures has been investigated with the using of the factorial experiment. The laboratory tests of the electrocoagulation method on the real object (sewage of poultry factory) showed that after 30- 40 min of the settling of pretreated water the concentration of dispersed impurity was reduced almost in 100 times, and organic substances - approximately in 10 times.

Введение. В основе метода электрокоагуляции, применяемого для очистки растворов и сточных вод, лежит процесс растворения стальных или алюминиевых анодов с получением коагулянтов – гидроксидов и положительно заряженных ионов этих металлов. Ионы с положительным зарядом способствуют коагуляции дисперсных частиц примесей вследствие нейтрализации их отрицательного заряда, который обусловлен адсорбцией OH^- -ионов, накапливающихся в растворе при выделении водорода на катоде. Наложение электрического поля способствует также возникновению поляризационной коагуляции, т.е. электростатическому диполь-дипольному взаимодействию частиц [1]. Повышение pH и концентрации малорастворимых гидроксидов металлов в процессе электролиза, перемешивание раствора выделяющимся газообразным водородом приводит к увеличению количества столкновений, слипанию, укрупнению и осаждению дисперсных частиц (концентрационная и гидродинамическая коагуляция). Кроме того, осадки

гидроксидов адсорбируют растворенные органические вещества, ионы и коллоидные частицы. Органические вещества разрушаются также вследствие окислительных и восстановительных реакций на электродах. Поэтому метод электрокоагуляции получил широкое распространение для очистки воды от загрязнений различной природы.

В настоящей работе ставилась задача оценки применимости электрокоагуляции при переменных гидродинамических режимах для очистки сточных вод, образованных в производстве продукции птицеводства. Стоки птицефабрик содержат большое количество органических и неорганических примесей, взвешенных веществ, которые недостаточно удаляются при отстаивании и фильтрации. Как показали анализы речной воды в месте сброса очищенных стоков ЗАТ «Комплекс АГРОМАРС» (с. Гавриловка Киевской обл., Украина), существующие на фабрике методы очистки стоков не обеспечивают удовлетворительных показателей речной воды, в особенности по содержанию дисперсных примесей и органических соединений. Так, концентрация взвешенных веществ в речной воде после сброса сточных вод увеличилась в 12,4 раза по сравнению с пробами воды, взятыми выше места сброса, и превышала санитарную норму в 24,4 раза [2].

В первой части работы [3] было проведено исследование процесса растворения стальных анодов и образование гидроксидов железа в слабо минерализованной воде, не содержащей дисперсных примесей. Показана целесообразность подкисления исходного раствора, увеличения рабочей плотности тока при повышении скорости протока подкисленных растворов. Рекомендованы интервалы значений анодной плотности тока, исходного значения pH и скорости протока растворов, концентрации хлорид-ионов, которые предотвращают пассивационные явления, обеспечивают малое напряжение на электродах электролизера и способствуют повышению pH раствора в процессе электролиза до величины pH $7 \div 8$.

Вторая часть работы посвящается изучению осаждения глинистых дисперсных примесей в модельном растворе, имитирующем речную воду, и испытанию метода электрокоагуляции со стальными анодами для очистки реальной сточной воды птицефабрики.

1. Методика эксперимента. Модельный раствор примерно соответствовал по составу речке Кизка ниже сброса сточных вод Гавриловской птицефабрики [2]. Основными примесными компонентами были ионы Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+ , SO_4^{2-} , Cl^- . Для имитации дисперсной примеси в раствор дополнительно

вводили $1 \div 3$ г/л размельченной глины – почвы состава (%): SiO_2 – 79; Fe_2O_3 – 3,2; Al_2O_3 – 5,73; CaO – 10; MgO – 1,2; Na_2O – 0,87 ($\text{SiO}_2 : \text{R}_2\text{O}_3$ – 12). С целью увеличения электропроводности раствора и устранения пассивации стальных анодов концентрацию ионов хлора увеличивали до $0,2 \div 0,5$ г/л, дополнительно добавляя хлориды натрия или аммония.

Эксперимент проводили в прямоугольном электролизере с электродами из стали марки Ст. 3. Подробное описание установки приведено в работе [3]. Расстояние между катодом и анодом составляло 7 мм, отношение площади анодов к объему растворов – $11,5 \text{ дм}^2/\text{л}$. Вода, огибая электроды, проходила путь, равный 0,46 м. При проведении электролиза варьировали параметры: анодная плотность тока, скорость протока и начальное значение pH воды, концентрация глины в исходной суспензии. После установления стационарного режима процесса собирали 100 мл обработанного раствора, взбалтывали его и наливали в цилиндр диаметром 30 мм. Через 10 мин., после частичного осаждения смеси дисперсной добавки с образованным гидроксидом железа, из верхней части цилиндра отбирали пробу объемом 20 мл для определения количества оставшейся дисперсной примеси. Пробу фильтровали через тарированные тигли Гучи с асбестом; полученный осадок промывали дистиллированной водой. Затем тигли с осадком высушивали при 125°C до постоянного веса и взвешивали на аналитических весах ВЛР-200g-M. По разности масс тигля с осадком и без него определяли массу твердой фракции пробы. Затем осадок промывали для растворения гидроксидов железа раствором соляной кислоты (1 : 2) при 80°C , затем водой, высушивали и вновь взвешивали. Таким образом определяли массу и рассчитывали остаточную концентрацию ($C_{\text{ост}}$) глины в воде. Предварительно было проверено, что глина практически не теряет массу при обработке раствором соляной кислоты. Аналогичные выводы были сделаны также в работе [4] для почвы состава, подобного используемой в настоящей работе.

Для выбора параметров процесса, которые обеспечивают осаждение дисперсных примесей при минимальном расходе электроэнергии, выполнили факторный эксперимент по плану Хартли-Кононена. Уровни факторов выбрали, учитывая результаты первой части работы [3], посвященной электрохимической генерации коагулянта (табл. 1).

Методами математической статистики с использованием специального программного обеспечения получили многомерные полиномы второго порядка для концентрации глины, оставшейся после 10 минут отстаивания об-

работанного раствора, а также для величины мощности, затрачиваемой на электролиз.

Для проверки практической применимости модели провели электрокоагуляционную обработку и последующий анализ реального объекта – пробы сточной воды на выходе из забойного цеха птицефабрики.

Таблица 1

Уровни факторов для проведения факторного эксперимента

Уровни факторов		-1	0	+1
i , А/дм ²	x_1	0,1	0,65	1,2
Начальное значение pH раствора	x_2	3	5	7
Скорость протока воды, v , м/час	x_3	2	4	6
Концентрация глины в исходной суспензии, C_0 , г/л	x_4	0,5	1,75	3

2. Результаты эксперимента и обсуждение. Результаты факторного эксперимента приведены в таблице 2.

Таблица 2

Результаты факторного эксперимента при электрокоагуляционной очистке воды
(Время осаждения примеси в обработанной воде – 10 мин.)

i , А/дм ²	pH	v , м/час	C_0 глины, г/л	U, В	$C_{ост}$ глины, г/л	P, Вт
1	-1	-1	-1	7,3	0,011	10,07
-1	1	-1	-1	1,1	0,016	0,12
-1	-1	1	-1	1	0,018	0,11
1	1	1	-1	7,6	0,013	10,49
1	-1	-1	1	6,15	0,024	8,49
-1	1	-1	1	1,1	0,029	0,12
-1	-1	1	1	0,95	0,033	0,1
1	1	1	1	8,62	0,027	11,89
0	0	0	0	3,2	0,020	2,4
0	1	-1	1	6,1	0,026	4,57
-1	0	-1	-1	1,1	0,014	0,12
1	0	1	1	6	0,026	8,28
-1	1	-1	0	0,98	0,022	0,11
-1	0	1	1	1	0,035	0,11
0	1	1	-1	4,15	0,017	3,11
1	-1	1	0	4,75	0,023	6,55
1	-1	0	1	5,93	0,030	8,18
0	-1	1	-1	4	0,016	3

При уровне вероятности 0,9, коэффициенте множественной детерминации 0,99, коэффициенте множественной корреляции 1,675 и стандартном отклонении оценки 1,675 получен следующий многомерный полином для остаточной (после 10 мин отстаивания и после растворения гидроокиси железа) концентрации взвешенных веществ ($C_{\text{ост}}$):

$$Y_1 = 12,275 + 1,47 x_1 - 1,8667 x_2 + 0,953 x_3 + 5,6944 x_4 - 0,209 x_1^2 - 0,8669 x_1 x_2 - 0,8669 x_1 x_4 + 0,264 x_2^2 - 0,01 x_2 x_3 - 0,19 x_2 x_4 + 0,15 x_3 x_4 + 0,27 x_4^2 \quad (1)$$

В данном случае самый значимый вклад дают факторы x_2 и x_4 , причем повышение начального значения рН приводит к увеличению степени очистки раствора, а концентрации глины в исходном растворе – естественно, к росту концентрации и в очищенном растворе (рис. 1).

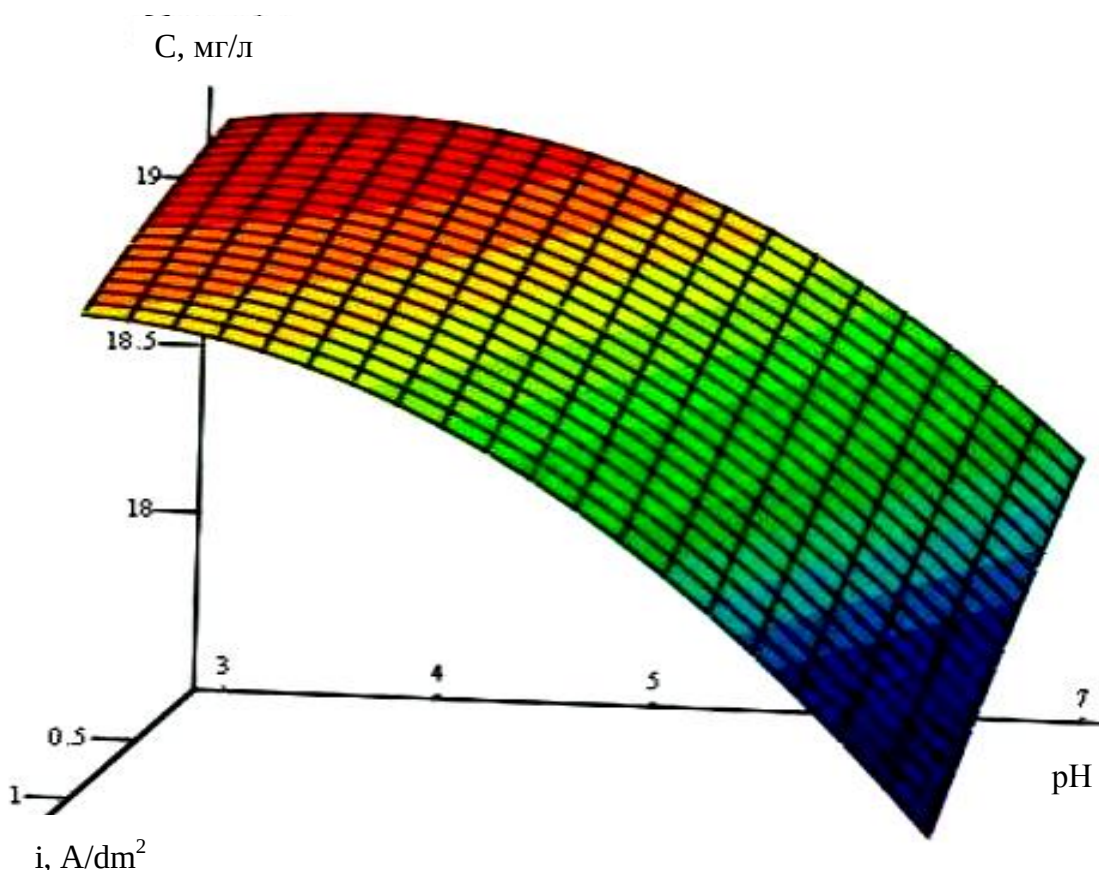


Рис. 1. Зависимость выходной концентрации взвесей от плотности тока и рН при линейной скорости потока в межэлектродном пространстве 4 м/час и начальной концентрации взвесей 1,75 г/л

Для мощности при электролизе как выходной величины многомерный полином имеет следующий вид (при уровне вероятности 0,9, коэффициенте

множественной детерминации 0,997, коэффициенте множественной корреляции 0,998 и стандартном отклонении оценки 0,586):

$$Y_2 = 14,717 + 0,331 x_1 - 4,218 x_2 - 1,21 x_3 - 3,13 x_4 + 3,757 x_1^2 + 0,356 x_1 x_2 + 0,356 x_1 x_4 + 0,312 x_2^2 + 0,177 x_2 x_3 + 0,228 x_2 x_4 + 0,148 x_3 x_4 + 0,359 x_4^2 \quad (2)$$

Полученные математические модели дают возможность выбирать оптимальные значения технологических параметров электрокоагуляции и являются основой для автоматизации системы очистки.

Следует обратить внимание, что значения остаточной концентрации глины, приведенные в таблице, соответствуют 10-минутному разделению суспензии. Наблюдения за коагуляцией осадка в обработанной воде свидетельствуют о возможности практически отделения и уплотнения осадка за 2 ÷ 3 часа: в мерном цилиндре объемом 100 мл образуется прозрачный раствор и осадок объемом порядка 5 ÷ 7 мл.

При наиболее эффективной обработке четкая граница между осветленным раствором и осадком появляется уже через 2 ÷ 3 мин. В то же время необработанная вода, содержащая добавку глины, остается мутной даже через несколько суток после взбалтывания (рис. 2).

Примеры кривых, отражающих осаждение смеси гидроксидов и добавки глины в обработанном растворе, представлены на рис. 3. Как видно из рисунка, увеличение скорости потока раствора приводит к снижению объема осадка, по-видимому, из-за сокращения времени электролиза и количества гидроксидов железа (кривые 2, 3). При одинаковых условиях проведения процесса коагуляция происходит быстрее в присутствии глины, чем без нее (кривые 1, 3), т.е. взаимная гетерогенная коагуляция более эффективна, чем коагуляция гидроксидов железа. Снижение pH исходного раствора замедляет разделение суспензии (кривые 3, 4).

Для оценки применимости полученных моделей проведена электрокоагуляционная очистка пробы воды, отобранной на выходе из забойного цеха ЗАТ “Комплекс АГРОМАРС”. В соответствии с технологическим циклом эта вода составляет 30 % общего стока предприятия. В отличие от модельной сточная вода содержала значительное количество растворенных органических соединений, а взвесь состояла и из неорганических, и из органических веществ.

Проведя электролиз, отбирали пробу воды на анализ после появления четкой границы раствор-осадок, не дожидаясь полного осаждения взвешен-

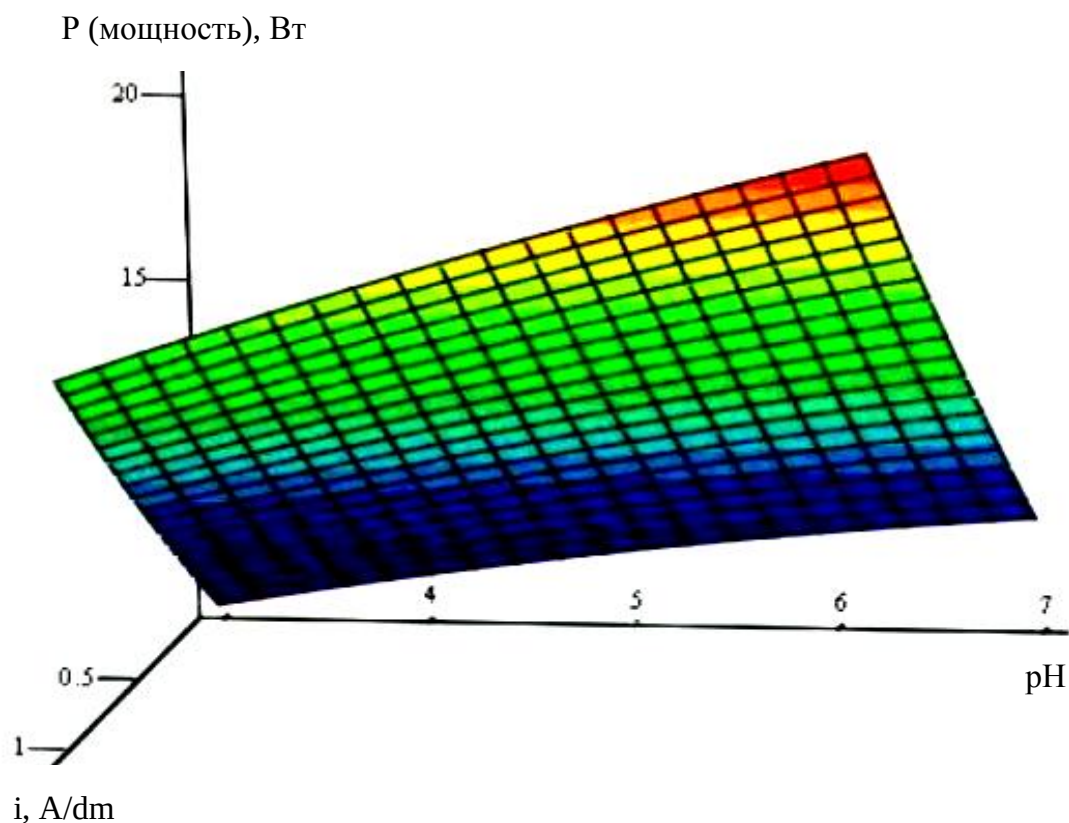


Рис. 2. Зависимость мощности от плотности тока и pH при линейной скорости потока в межэлектродном пространстве 4 м/час и начальной концентрации взвесей 1,75 г/л

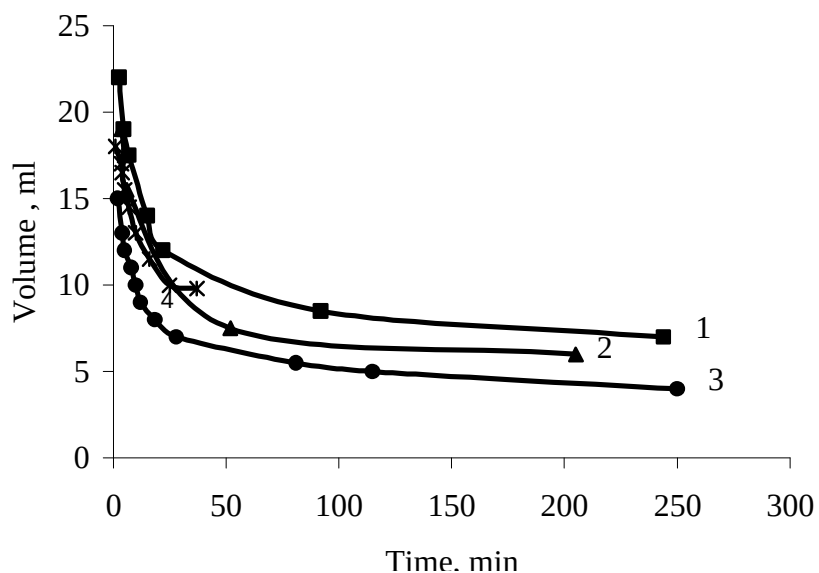


Рис. 3. Уменьшение во времени объема осадка после электрокоагуляционной обработки воды без глины (1,2) и с добавкой глины (г/л): 3 – 2,0; 4 – 3,0. Плотность анодного тока 0,57 А/дм². pH: 1,2 – 6,8; 3 – 6,4; 4 – 3,4. Скорость протока воды (м/час): 1, 3, 4 – 5; 2 – 7.

ных веществ. Чем большей была плотность тока, тем быстрее появлялась эта граница. Концентрацию оставшейся взвеси (органические, неорганические примеси + гидроксид железа) определяли, не растворяя гидроксидов железа. Состав сточной воды до и после очистки представлен в таблице 3.

Таблица 3

Параметры электрокоагуляционной очистки сточной воды при линейной скорости протока 4 м/час

Показатели	Сточная вода до очистки	Вода, очищенная при плотности тока, А/дм ²		
		i = 0,4	i = 0,48	i = 0,57
Время осаждения до отбора пробы на анализ, мин	–	40,5	35,1	27,9
Взвешенные частицы, мг/л	2458	26	28	29
рН	6,9	7,4	7,6	7,9
БПК ₅ , О ₂ , л	152	18,8	15,2	12,2
ХПК, О ₂ , л	526	54,1	52,6	49,7

Как видно из таблицы, в результате электрокоагуляции происходит очистка воды не только от взвешенных веществ, но и от растворенных органических соединений, которые могут разрушаться на электродах и адсорбироваться на частицах коагулянта. За 30 – 40 мин отстаивания обработанных сточных вод концентрация примесей взвешенных веществ снижалась примерно в 100 раз, а органических примесей – в 10 раз. За 6 часов вода осветлялась практически полностью.

Выводы.

1. Выполнение факторного эксперимента по электрокоагуляционной обработке воды, имитирующей речную воду с дисперсными примесями, позволило построить математическую модель, отражающую влияние технологических факторов, в том числе переменных гидродинамических, на остаточную концентрацию взвешенных веществ и расход электроэнергии. Наибольшее влияние на остаточную концентрацию взвешенных веществ оказывает рН раствора и содержание примеси в исходном растворе, а на потребляемую мощность – рН и плотность анодного тока.

2. При одинаковых условиях проведения процесса электрокоагуляции отделение осадка от раствора происходит быстрее в присутствии примесей глины, чем без нее, что свидетельствует об эффективности гетерогенной коа-

гуляції.

3. Лабораторные испытания на реальном объекте показали, что применение метода электрокоагуляции с использованием стальных анодов для очистки сточных вод птицефабрики позволяет снизить концентрацию дисперсных примесей почти в 100 раз и концентрацию органических веществ примерно в 10 раз.

Список литературы: 1. *Виноградов С.С.* Экологически безопасное гальваническое производство. / С.С. Виноградов. – М.: Глобус, 2002. – 350 с. – (Приложение к журналу «Гальванотехника и обработка поверхности»). 2. *Копілевич В.А.* Оцінка екологічної безпеки скидів води при виробництві продукції птахівництва / В.А. Копілевич, Н.М. Прокопчук, Л.В. Войтенко // Науковий вісник Національного аграрного університету. – К.: 2003, № 4. – С. 19 – 23. 3. *Штепа В. Н.* Очистка растворов от дисперсных примесей методом электрокоагуляции. 1. Электрохимическое получение коагулянта / В. Н. Штепа, М. И. Донченко, О. Г. Срибная // Вісник НТУ «ХПІ». – Харків: НТУ «ХПІ». – 2007. – № 9. – С. 86 – 94. 4. Атлас почв украинской ССР / Н.К. Крупский, Н.И. Полупан. – К.: Урожай, 1979. – 160 с.

Поступила в редколлегию 10.04.09

УДК 661.715: 661.96

А.Л. КОНЦЕВОЙ, канд. техн. наук, **Н.А. КУЛІНІЧ**, **С.А. КОНЦЕВОЙ**,
НТУУ «Київський політехнічний інститут»

УНІВЕРСАЛЬНИЙ АЛГОРИТМ І ПРОГРАМА РОЗРАХУНКУ ПРОЦЕСІВ КОНВЕРСІЇ ВУГЛЕВОДНІВ

Запропоновано алгоритм розрахунку шести видів каталітичної конверсії вуглеводнів: паровий, пароповітряної, паро-кисневій, паро-киснево-повітряної, паро-вуглекислотної і паро-киснево-вуглекислотної. Розроблена програма (система MathCad) забезпечує різноманітні розрахунки рівноважного й фактичного состава продуктів конверсії в широкому діапазоні вихідних концентрацій, тиски й температури.

The algorithm for calculation of six types of processes of hydrocarbons conversion (namely vapor, vapor-air, vapor-oxygen, vapor-oxygen-air, vapor-carbonic and vapor-oxygen-carbonic) has been proposed. The program MathCad elaborated provides multiversion calculation of equilibrium and real composition of conversion products in wide range of concentration, pressure and temperature.