

УДК 628.33

Смірнова О.О.

Національний університет кораблебудування ім. адмірала Макарова

Трохименко Г.Г.

Національний університет кораблебудування ім. адмірала Макарова

Гомеля М.Д.

Національний технічний університет України

«Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського»

АНАЛІЗ СТУПЕНЯ ОЧИЩЕННЯ СТИЧНИХ ВОД ВІД НАФТОПРОДУКТІВ МЕТОДОМ ЕЛЕКТРОФЛОТАЦІЇ

У статті визначені умови очищення води від нафтопродуктів в електрофлотаційній установці. Встановлено залежність ступеня очищення від матеріалу анода, швидкості пропускання та рН вихідного розчину, а також густини струму. Найбільш ефективно очищення відбувається в діапазоні рН 5÷7 при густинах струму 0,25-0,3 А/дм². Проаналізовано, що з досліджених матеріалів для анода рекомендовано сталь. Розроблена методика електромагнітного очищення нафтовмісних стічних вод з додаванням сульфону НП-3.

Ключові слова: нафтопродукти, водоочищення, електрофлотація, електроліз, поверхнево-активні речовини, сульфол НП-3.

Постановка проблеми. З розвитком промисловості та транспорту погіршується екологічний стан природних водних екосистем, передусім внаслідок недостатнього очищення промислових стічних вод. Якість води насамперед залежить від ефективності очищення стічних вод, що скидаються у водні об'єкти, та наявності в них окремих забруднюючих речовин (рис. 1.).

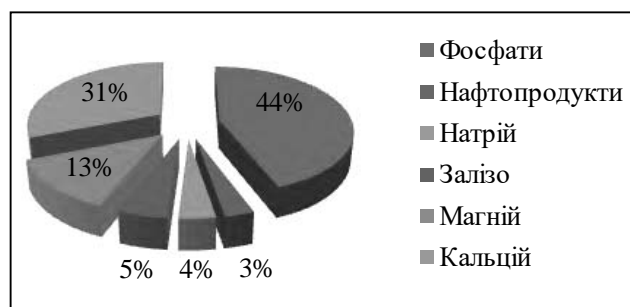


Рис. 1. Структура забруднюючих речовин, скинутих у природні водні об'єкти України у складі стічних вод у 2015 році, % [1, с. 82–89]

Нафтопродукти під час потрапляння до водоймищ являють собою загрозу не тільки як забрудники води, а й впливають на водну екосистему в цілому. За концентрації більше 0,05 мг/л псуються смакові якості води: вона набуває неприємного присмаку нафти. За концентрації більше 0,5 мг/л гине риба, а за 1,2 мг/л – планктон і бентос [2, с. 141]. Коли на водну поверхню потрапляє,

наприклад, 40 літрів нафти, формується пляма, що може розтікатись на площу до 1 км², утворюючи суцільну нафтову плівку, що стає перешкодою для нормального газообміну у водному середовищі. Кількість нафтових вуглеводнів, що надходять у Світовий океан, за різними джерелами, оцінюється в 5–10 млн. тонн щорічно [3, с. 147].

Через недосконалість, зношеність, недостатню проектну потужність систем, а також пошкодження глибоководного випуску на очисних спорудах каналізації м. Миколаєва щорічно здійснюється скид до Бузького лиману біля 28 млн. м³ забруднених стічних вод, з яких через аварійні ситуації до поверхневих вод потрапляють забруднені води без очистки [4, с. 172].

Вміст нафтопродуктів у поверхневих водах рік Південний Буг, Інгул та Бузького лиману в межах міста, за даними Миколаївського обласного ГМЦ, протягом останніх років продовжує зберігатися на високому рівні хімічного забруднення – 6÷7 ГДК. Основними джерелами забруднення поверхневого стоку є стічні води з території складів нафтопродуктів, АЗС, АТП, морські та річкові судна, самовільні підключення до зливової каналізації [5, с. 25].

З метою охорони природних водних об'єктів і підвищення якості очищення води актуальним є питання розробки ефективних, економічно вигідних та екологічно безпечних технологій. Очи-

щення нафтозабруднених стічних вод методом електрофлотації – є одним із економічно вигідних способів вирішення поставленого завдання й відповідає вимогам сталого розвитку.

Аналіз досліджень і публікацій. Визначення нафтових забруднень є однією з найскладніших задач в аналізі органічних речовин природних вод у зв'язку з багатокомпонентністю систем нафтопродукти. До складу нафти входять переважно парафінові, олефінові, нафтеніві та ароматичні вуглеводні [6, с. 200].

У наші часи для очищення стічних вод використовуються різноманітні схеми та технології. Способи очистки за їх технологічними особливостями можна розділити на три групи: механічні, фізико-хімічні і біологічні. Проте вони не дають того ступеня очищення вод від нафтопродуктів, що відповідав би всім нормативним показникам [7, с. 185].

У наукових працях вчені визнають, що застосування електрофлотації в очищенні стічних вод від нафтопродуктів є одним із найперспективніших напрямів водоочищення [8, с. 16; 9, с. 51–68]. За останні роки було розроблено багато нових варіацій електрофлотаційних установок з метою підвищення рівня очищення стічних вод від нафтопродуктів, а також проаналізована ефективність їх використання.

Мета роботи – збільшення ефективності очищення нафтозабруднених стічних вод методом електрофлотації шляхом оптимізації параметрів роботи установки.

Виклад основного матеріалу. На базі Екологічної лабораторії НУК було сконструйовано лабораторний стенд для очищення нафтовмісних вод методом електрофлотації (рис. 2).

У флотаційну колону 1 через патрубок 3 дослідний розчин подається через верхню частину вертикально встановленого циліндру 2. Спочатку водний розчин спускається вниз по міжтрубному простору, далі піднімається вгору по внутрішній трубі. Очищена від нафтопродуктів вода проходить по міжтрубному простору 4 й через вихідний патрубок 5 потрапляє до пристрою, що підтримує постійний рівень води в електрофлотаційній установці 6, й збирається в резервуарі для чистої води. Електроліз води та утворення бульбашок газу здійснюється за допомогою електродів 8, на які подається постійний струм. Отримана піна збирається у верхній частині колони й відводиться через патрубок 7. Регулятор 9 встановлює швидкість подачі води в колону. Після закінчення роботи установку спорожнюють через кран 10.

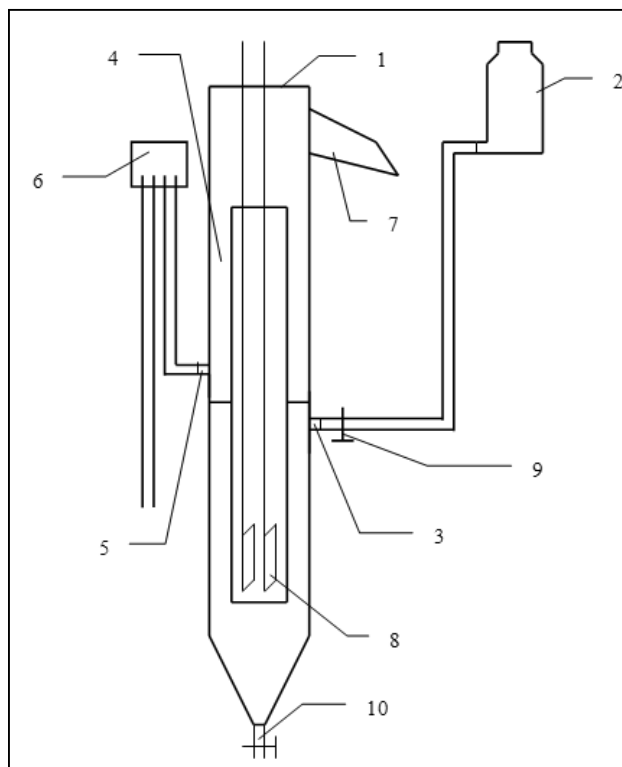


Рис. 2. Схема лабораторної електрофлотаційної установки безперервної дії:

- 1 – електрофлотатор; 2 – резервуар з очищеною водою; 3 – патрубок подачі очищеної води; 4 – частина установки з очищеною водою; 5 – патрубок відбору очищеної води; 6 – перелив для підтримання постійного рівня води в установці; 7 – лоток відбору піни; 8 – блок електродів; 9 – регулятор швидкості подачі води; 10 – кран

Для очищення використовувалися модельні емульсії Кременчуцької нафти у воді з концентрацією 20÷30 мг/дм³. В електрофлотаційній установці використовували: розчинні аноди – алюмінієвий та сталевий; нерозчинний – титан. Катод – сталь. Площа кожного електрода становила 2 дм². Струм пропускали протягом 20 хв. Електропровідність розчинів створювали додаванням NaCl або Na₂SO₄ з концентрацією в робочих розчинах 250 мг/дм³. Процес очищення води від нафтопродуктів контролювали екстракційно-спектрофотометричним методом.

При застосуванні алюмінієвого анода встановлювали швидкість пропускання води у діапазоні 10÷50 см³/хв у нейтральному середовищі. Анодна густина струму становила 0,25 А/дм². В очищеній воді визначали залишкову концентрацію нафтопродуктів.

Ефективність очищення R розраховували за формулою:

$$R = \left(1 - \frac{C_k}{C_0}\right) * 100\%, \quad (1.1)$$

де C_k – залишкова концентрація нафти у воді, мг/дм³,

C_0 – початкова концентрація нафти у воді, мг/дм³.

Досліджували залежність ступеня очищення від рН вихідного розчину в діапазоні 1÷11 за витрат води 25÷35 см³/хв. Для встановлення заданих величин рН користувались розчинами НСІ і NaOH з концентрацією 0,15 моль/дм³. Всі інші умови експерименту залишилися тими самими. Ефективність очищення R розраховували за формулою (1.1).

У досліді зі сталевим анодом перед кожним експериментом електрод зачищали шліфувальною шкіркою. Експеримент проводили з додаванням розчину Na₂SO₄ з концентрацією 370 мг/дм³. Після закінчення кожного досліді визначали кількість заліза, яка перейшла у розчин внаслідок електрохімічного розчинення аноду, за допомогою спектрофотометра Beckman Coulter DU 720.

Ефективність роботи анодів з різних матеріалів порівнювали шляхом залежності ефекту очищення від анодної густини струму в діапазоні 0,03÷0,3 А/дм² при оптимальних значеннях рН і швидкості протікання води через установку, які були встановлені у попередніх дослідіах.

Кращі результати отримані при швидкості пропускання води 25÷35 см³/хв. (рис. 3.), що відповідає часу перебування води 20 хв.

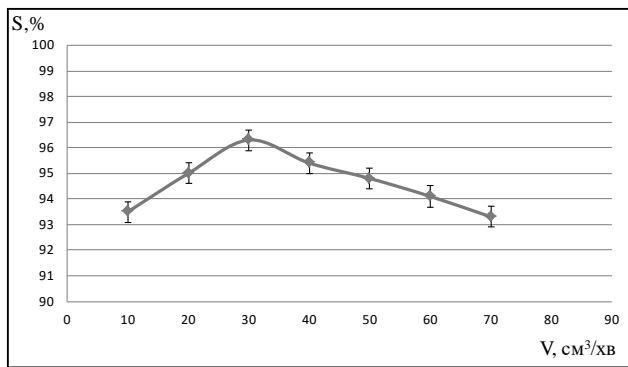


Рис. 3. Залежність ефективності видалення нафти з води від швидкості пропускання води через установку

Результати досліджень залежності ступеня очищення від рН вихідного розчину представлено на рис. 4. Встановлено, що рН очищеної води відрізняється від вихідного значення рН (табл. 1.). Чим більше початкове значення рН відхиляється від нейтрального, тим ця різниця помітніша.

Отже, в сильно лужному і сильно кислому середовищах у результаті електролізу води реакція середовища змінюється у бік більш нейтрального значення.

Таблиця 1

Початкові та кінцеві значення рН очищеної води

рН _{початк.}	рН _{кінц.}
1,00	5,00
3,20	7,60
5,15	8,85
6,70	7,80
8,50	6,35
12,15	10,12

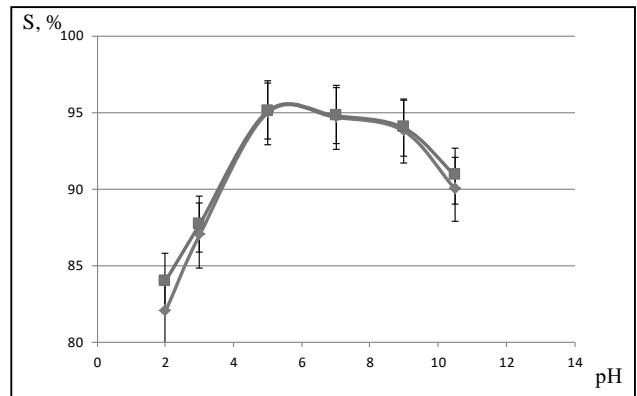


Рис. 4. Вплив рН на ефективність очищення води від нафтопродуктів при використанні алюмінієвого (1) та сталевих (2) анодів

Під час порівняння ефективності роботи анодів з різних матеріалів було встановлено, що очищення найбільш ефективне у діапазоні 0,25÷0,3 А/дм² (рис. 5). Для сталі точкового викрашування матеріалу не спостерігається. У разі використання алюмінієвого анода на початковому етапі ступінь очищення дещо вищий, ніж у сталевих. Однак у процесі експлуатації алюміній пасивується, покривається окисною діелектричною плівкою, що призводить до призупинення процесу очищення.

Найгірший результат отримали при використанні титанового електроду. Рівень споживання електроенергії збільшився в 1,5 рази порівняно з іншими електродами. Титан розчинявся дуже мало, під час гідролізу електророзчинених іонів Ti⁴⁺ утворювались дрібні пластівці гідроксиду, які погано піддавались процесу електрофлотації і потрапляли в очищену воду. Ще одним недоліком є те, що через високу твердість матеріалу, титан важко оброблювати під час виготовлення електродів. Тому найбільш перспективним у використанні виявився анод зі сталі. При використанні сталевих анодів залишкова концентрація іонів заліза в очищеній воді після коагуляції та відстоювання не перевищувала 0,25 мг/дм³.

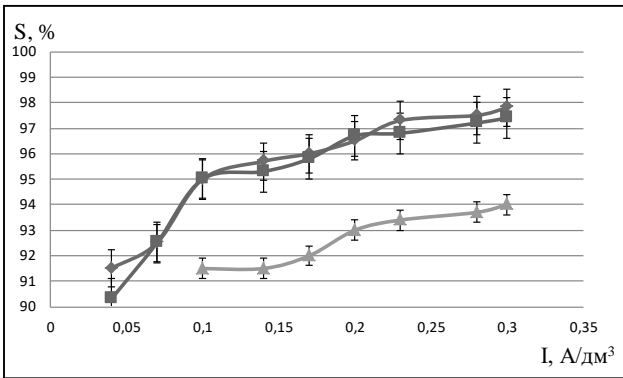


Рис. 5. Вплив густини струму на ефективність очищення води від нафтопродуктів в залежності від матеріалу анода: 1 – алюміній; 2 – сталь; 3 – титан

Основну роль у процесі флоатації диспергованих домішок відіграють поверхневі сили, ван-дер-ваальсовські сили притягання, електричні сили, що виникають під час перекриття подвійних електричних шарів, які утворюються навколо часточки у водному розчині, і сили гідратації гідрофільних груп на поверхні часточки [10, с. 288]. Дії цих сил визначають змочуваність чи незмочуваність часточки.

Ступенем гідрофобності визначається змочуваність часточки водою. Зміна змочуваності флотованих часточок досягається адсорбцією на їх поверхні поверхнево-активних речовин, в результаті якої полярні групи ПАР закріплюються на часточці, а гідрофобні ланцюги повертаються у бік розчину. Таким чином, за умови введення невеликих кількостей поверхнево-активних речовин, ефективність флоатації збільшується. У досліджах використовували аніоноактивну речовину сульфонол НП-3 (рис. 6).

Навіть за незначних концентрацій сульфонолу НП-3 ступінь очищення різко зростає, що відповідає зниженню залишкових концентрацій нафти від 1,7 мг/дм³ (без ПАР) до 1 мг/дм³ (5 мг/дм³ сульфонолу НП-3). Очевидно, що найбільш помітний ефект наявності ПАР спостерігається в області концентрацій 1÷2 мг/дм³, тому вносити вищі його дози не доцільно.

Флоатація дрібнодисперсних часточок залежить від електростатичної взаємодії подвійних електричних шарів часточок і бульбашок. Сульфонол НП-3 концентрується на поверхні розділу фаз. Нафтопродукти є негативно зарядженими часточками. Якщо бульбашка і часточка заряджені однойменно і мають досить високий ξ -потенціал, ефективність флоатації зменшується.

При введенні катіонного поліелектроліту марки Силфок-2540 до розчину відбувається зни-

ження електрокінетичного потенціалу часточок. Як результат, енергетичний бар'єр зменшується і збільшується ефект флотованості. Під час взаємодії сульфонолу НП-3 з флокулянт Силфок-2540 утворюється нерозчинний у воді комплекс, який сприяє більш повному очищенню води від нафти і нафтопродуктів (рис. 7).

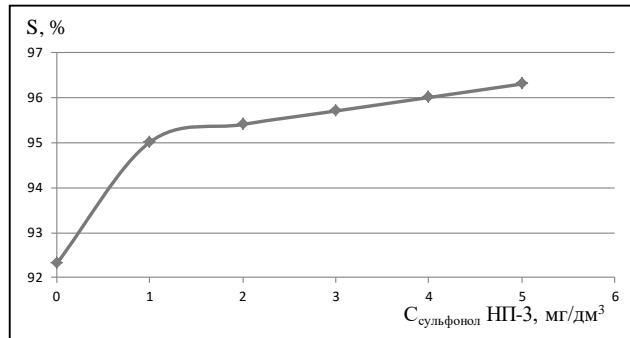


Рис. 6. Ефективність видалення нафти в присутності ПАР сульфонолу НП-3

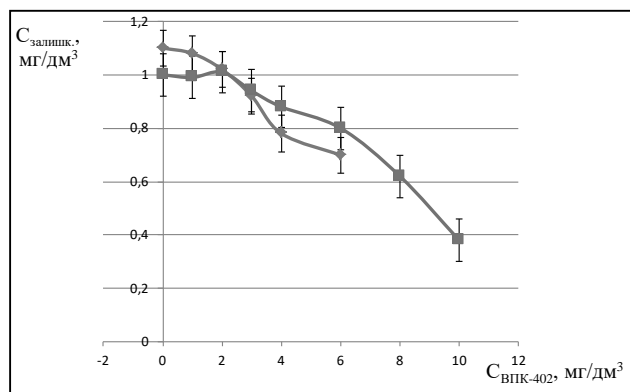


Рис. 7. Залежність вмісту нафти в очищеній воді від дози Силфок-2540 при різних концентраціях сульфонолу НП-3: 1 – 1 мг/дм³; 2 – 2 мг/дм³

Висновки. Показано, що одним із найбільш ефективних методів очищення стічних вод від нафтозабруднень є електрофлоатаційний метод. Виявлено залежність між використанням різних типів електродів (розчинних/нерозчинних) та матеріалом їх виготовлення (алюміній, сталь, титан) на ступінь очищення нафтовмісних вод. Визначено оптимальну швидкість пропускання води ($25 \div 35$ см³/хв) та рН розчину ($5 \div 7$) при густинах струму $0,25 \div 0,3$ А/дм², що в комплексі забезпечує найбільшу ефективність роботи електрофлоатаційної установки (ступінь очищення $\sim 95\%$). Виявлено, що застосування флокулянтів істотно впливає на вилучення нафти з води, що може бути використано в подальшому дослідженні методів очищення стічних вод від нафтопродуктів.

Список літератури:

1. Івашко В.Г., Ольвінська Ю.О. Статистичний аналіз стану та використання водних ресурсів України. *Статистика – інструмент соціально-економічних досліджень. Випуск 3. Частина 1*: зб. наук. студ. праць, Одеса, ОНЕУ, 2017, с. 82–89.
2. Кравченко О.В. Вуглецеві сорбенти для ліквідації нафтових забруднень: дис. ... канд. хім. наук : 21.06.01. Київ, 2006. 141 с.
3. Білокопитов Ю. Проблема очищення поверхневих і стічних вод від нафтопродуктів. *Техногенна безпека. Вип. 198. Том 210*: зб. наук. праць, Київ, 2013, С. 147.
4. Єфімов В.І., Романенко М.М., Мак О. Л., Колотова О. В. Національна доповідь про стан навколишнього природного середовища в Миколаївській області у 2007 році. *Державне управління охорони навколишнього природного середовища в Миколаївській області*. Миколаїв, 2008, с. 172.
5. Федюкіна Д.В., Трохименко Г.Г. Оцінка забруднення нафтопродуктами басейну Південного Бугу та Бузького лиману в Миколаївській області. *Науковий журнал «Екологічна безпека»*. 2011. № 1/2010 (9). с. 25.
6. Пушкарев В.В., Южанинов А.Г., Мэн С.К. Очистка маслосодержащих сточных вод. Москва, 1981, С. 200.
7. Мокрый Е.Н., Гуменецкий В.В., Гринев О.И. Охрана окружающей среды в нефтеперерабатывающей и химической промышленности. Изд. Львовского гос. ун-та, Львов, 1989, С. 185.
8. Гомеля М.Д. Створення нових ресурсозберігаючих технологій кондиціонування та очищення води для промислових систем водокористування : автореф. дис. ... докт. техн. наук : 21.06.01. Київ, 2003, с. 16.
9. Холоділіна Т.М. Очищення стічних вод. *Федеральне агентство з освіти*: монографія. Оренбург, 2008. С. 51–60.
10. Когановський А.М., Клименко Н.А., Левченко Т.М. Очистка и использование сточных вод в промышленном водоснабжении. Москва, 1983, с. 288, 137.

**АНАЛИЗ СТЕПЕНИ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД
ОТ НЕФТЕПРОДУКТОВ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИИ**

Определены условия очистки воды от нефтепродуктов в электрофлотационной установке. Установлена зависимость степени очистки от материала анода, скорости пропускания и рН исходного раствора, а также плотности тока. Наиболее эффективное очищение происходит в диапазоне рН 5÷7 при плотностях тока 0,25-0,3 А/дм². Проанализировано, что из исследованных материалов для анода рекомендуется сталь. Разработана методика электромагнитной очистки нефтесодержащих сточных вод с добавлением сульфанола НП-3.

Ключевые слова: нефтепродукты, водоочистка, электрофлотация, электролиз, поверхностно-активные вещества, сульфол НП-3.

**ANALYSIS OF THE DEGREE OF WASTEWATER TREATMENT
FROM PETROLEUM PRODUCTS BY ELECTROFLOTATION**

The conditions for purification of water from petroleum products in an electroflotational installation are determined. The dependence of the degree of purification on the anode material, the transmission rate and the pH of the initial solution, and the current density is established. The most effective purification occurs in the pH range 5÷7 at current densities 0,25–0,3 A/dm². It is analyzed that steel is recommended for the anode from the investigated materials. The method of electromagnetic treatment of oil-containing wastewater with the addition of sulfonol NP-3 is developed.

Key words: oil products, water treatment, electroflotation, electrolysis, surface-active substances, sulfonol NP-3.