

ЗАКОНОМЕРНОСТИ СОРБЦИОННОЙ ОЧИСТКИ МАСЛОСОДЕРЖАЩИХ СТОЧНЫХ ВОД

© 2011 г. О.С. Воронина¹, А.Ф. Никифоров², В.В. Свиридов¹, А.В. Свиридов¹

¹Уральский государственный лесотехнический университет, г. Екатеринбург

²Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина,
г. Екатеринбург

Ключевые слова: смазочно-охлаждающие жидкости, загрязнение водоемов, водо-масляные эмульсии, факторы устойчивости эмульсий, очистка сточных вод, нанодисперсные сорбенты.

Изучены факторы устойчивости промышленных эмульсий с использованием электролитов и неионогенных поверхностно-активных веществ. Установлено, что электростатический фактор является основным фактором устойчивости подобных систем. Исследована эффективность методов разделения промышленных эмульсий с применением различных типов сорбентов. Показана высокая эффективность применения нанодисперсных сорбентов в процессах очистки маслосодержащих сточных вод и для восстановления качества воды в водных объектах.

Современные водосмешиваемые смазочно-охлаждающие жидкости (СОЖ) для обработки металлов являются сложными многокомпонентными системами. Основой для приготовления СОЖ являются масла. Применяемые в промышленности СОЖ содержат в своем составе до 70 % масел. В процессе многократного использования при механической обработке металлов СОЖ теряют свои технологические свойства. Процесс утилизации и регенерации отработанных водосмешиваемых СОЖ имеет свои особенности и трудности: смазочно-охлаждающие жидкости невозможно регенерировать, поскольку в состав таких СОЖ входят компоненты, эмульгирующие масло [1].

Отработанные СОЖ со сточными водами попадают в водные объекты. Характер и степень отрицательного воздействия на водоемы и организмы маслосодержащих сточных вод неодинаковы. Химический состав масел определяет как их токсичность, так и изменения, которые происходят с ними после попадания в воду. В частности, присутствие серы препятствует окислительному процессу, а ванадий стимулирует его. В эмульгированном состоянии масла могут находиться во всем объеме воды. При благоприятных условиях масла растекаются по поверхности водоема. Масляная пленка по сравнению с чистой водой снижает газообмен, уменьшает поверхностное натяжение и увеличивает коэффициент теплопроводности. В любом случае присутствие в воде масел оказывает значительное влияние на жизнь водоема, негативно воздействуя на все звенья биологической цепи [2]. В связи с этим исследование закономерностей разделения водо-масляных эмульсий приобретает все большую актуальность [3].

Основными целями проводимого исследования являются:

- изучение факторов устойчивости водо-масляных эмульсий;
- поиск метода разложения водо-масляных эмульсий.

В качестве исследуемого образца в работе использовалось экспандерное масло Wedolit EP-5 производства Wilhelm Dietz GmbH & Co.KG (Германия). Масло соответствует спецификации CGELP 460 и предназначено для смазки поверхностей скольжения и направляющих. Оно спонтанно эмульгирует и содержит полярные присадки, предотвращающие обратное скольжение, а также обладает высокой стабильностью смазочной пленки, хорошей адгезионной способностью и первоклассной защитой от износа благодаря присадкам AW. Масло Wedolit EP-5 широко используется в машиностроительной индустрии для смазки поверхностей скольжения под высоким давлением, а также в операциях холодной обработки металла давлением, таких как гибка и волочение.

Различают следующие основные факторы устойчивости дисперсных систем: электростатический фактор (заключается в уменьшении межфазного натяжения вследствие возникновения двойного электрического слоя на поверхности частиц); сольватно-адсорбционный фактор (состоит в уменьшении межфазного натяжения при взаимодействии частиц дисперсной фазы со средой и ее компонентами); энтропийный фактор (является дополнением к первым двум в ультрамикрорегетерогенных системах, для дисперсной фазы которых характерно броуновское движение); структурно-механический фактор (связан с образованием на границе раздела фаз адсорбционных

слоев преимущественно высокомолекулярных ПАВ, обладающих упругостью и механической прочностью) [4].

С целью изучения факторов устойчивости промышленных эмульсий в лабораторных условиях были приготовлены экспериментальные 5 % и 1 % эмульсии на основе масла Wedolit EP-5 путем помещения его навески в дистиллированную воду и интенсивного перемешивания на магнитной мешалке до получения равномерной эмульсии. Из полученного образца был приготовлен ряд эмульсий с концентрацией органической фазы 50, 25, 12,5, 6,25, 3,125, 1,6 г/л путем разбавления исходной эмульсии.

Электростатический фактор устойчивости эмульсии изучался с помощью определения дзета-потенциала (ξ -потенциала) капелек органической фазы. В состав установки для определения электрокинетического потенциала входит: источник постоянного тока ЛИПС П-50, ячейка для определения ξ -потенциала, цифровой вольтметр М-830В Mastech, микроскоп Optics Digital Lab USB (со встроенной камерой и передачей изображения на монитор компьютера).

Проведение эксперимента позволяет определить время прохождения частицы эмульсола в ячейке и напряжение (разность потенциалов), подаваемое на электроды. Расчет ξ -потенциала (мВ) производится по формуле Смолуховского:

$$\xi = \mu \cdot Sk \cdot n \cdot \frac{Le}{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon_1 \cdot u \cdot \tau},$$

где μ – вязкость среды при температуре проведения опыта, Па·с;

Sk – длина 1 клетки;

n – количество клеток;

Le – расстояние между электродами сравнения ($60 \cdot 10^{-3}$ м);

ε_0 – диэлектрическая постоянная $8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м;

ε_1 – диэлектрическая проницаемость среды при данной температуре;

u – напряжение, В;

τ – время движения частицы, с.

В работе исследовалось поведение частиц эмульсола в исходной эмульсии, после внесения растворов разнозарядных электролитов KCl, CaCl₂, Al₂(SO₄)₃ и после внесения стабилизатора ОП-10. Исследование влияния концентрации вводимого электролита KCl CaCl₂, Al₂(SO₄)₃ проведено с использованием образцов 5 % эмульсии. Для выявления эффективности воздействия вводимого реагента последовательно были

приготовлены растворы с концентрациями электролита 0, 40, 60, 80, 120 г/л. Полученные зависимости представлены на рис. 1.

Пороги коагуляции, при которых процесс протекает наиболее полно и эффективно, составляют для KCl – 60 г/л, для CaCl₂ – 70 г/л, для Al₂(SO₄)₃ – 50 г/л. Именно при таких концентрациях электролитов происходит необходимое снижение электрокинетического потенциала (рис. 2) и, как следствие, коалесценция капель эмульсола в исследуемой эмульсии.

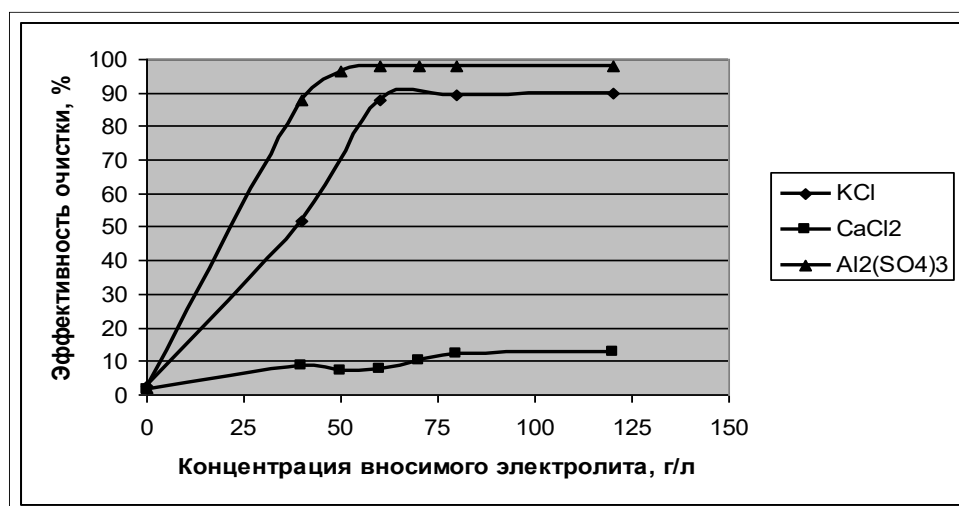


Рис. 1. Зависимость эффективности разделения эмульсии от концентрации электролитов KCl, CaCl₂, Al₂(SO₄)₃.

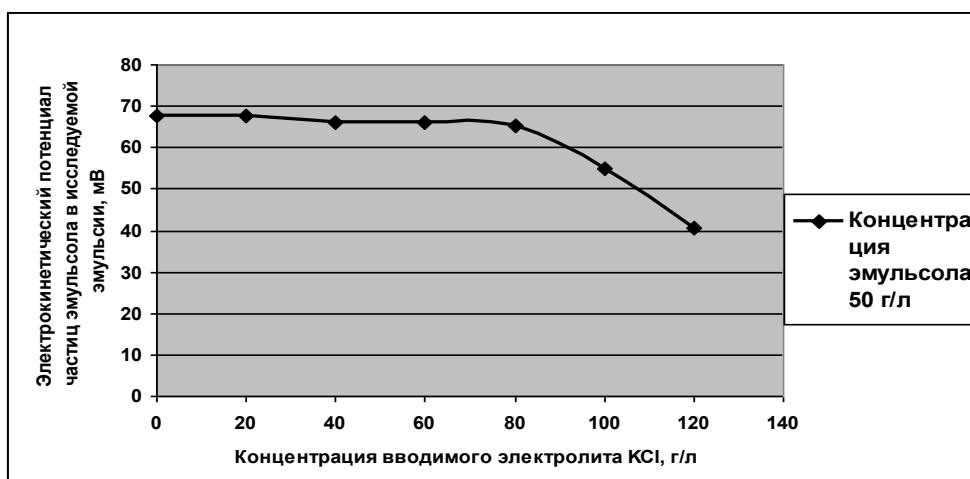


Рис. 2. Зависимость электрокинетического потенциала частиц эмульсола от концентрации электролита KCl.

Согласно зависимости величины электрокинетического потенциала от концентрации вносимого электролита можно сделать вывод о том, что с увеличением концентрации KCl электрокинетический потенциал капле эмульсола снижается. При оптимальной дозе электролита KCl (60 г/л) электрокинетический потенциал снижается до значения 65 мВ, а при концентрации электролита 120 г/л и более эмульсия практически полностью теряет свою устойчивость. Аналогичная зависимость наблюдается и для электролитов CaCl₂ и Al₂(SO₄)₃.

Поскольку для создания условий коалесценции эмульсии необходима либо большая концентрация электролита (хлористого калия), либо присутствие трехзарядного иона, можно сделать вывод, что основным фактором устойчивости эмульсола Wedolit EP-5 является электростатический фактор устойчивости.

С целью определения сольватно-адсорбционного фактора устойчивости исследуемой эмульсии осуществлен ряд экспериментов. В эмульсол было добавлено неионогенное поверхностно-активное вещество ОП-10, вызывающее стабилизацию ряда коллоидных систем за счет адсорбции и сольватации поверхности [5]. Стабилизатор ОП-10 вносился в исходный эмульсол, из которого в последствии была приготовлена эмульсия, с последующим внесением раствора электролита KCl. Полученные зависимости представлены на рис. 3.

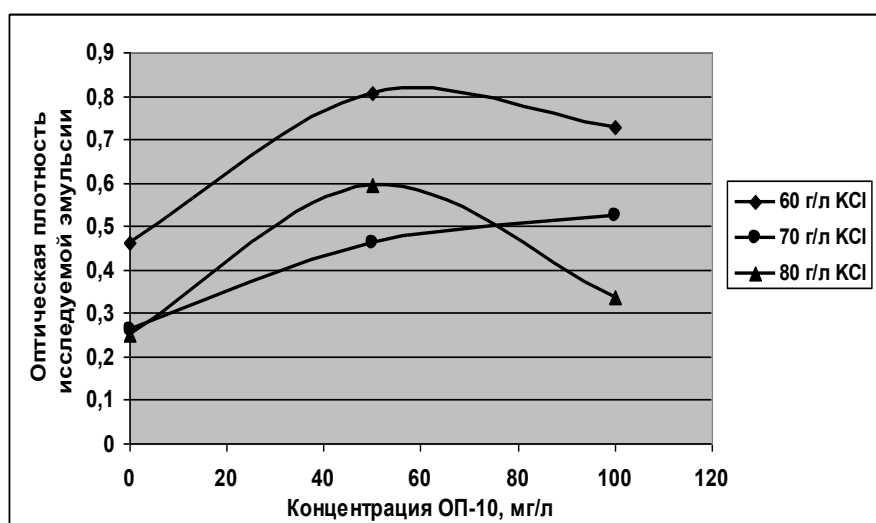


Рис. 3. Зависимость оптической плотности эмульсии от концентрации стабилизатора ОП-10.

Полученная зависимость показывает, что введение стабилизатора в эмульсол оказывает незначительное стабилизирующее воздействие, причем наиболее отчетливо оно наблюдается при концентрации КСl 70 г/л. По мере увеличения концентрации стабилизатора его действие усиливается. Однако значительного влияния на устойчивость эмульсии стабилизатор не оказывает, коалесценция капель масла происходит при тех же концентрациях электролитов. Поэтому для данной системы сольватно-адсорбционный фактор устойчивости является второстепенным.

В современной промышленности для разделения эмульсий применяют различные методы: механический (отстаивание и центрифугирование), электрохимический (электрофлотация), химический, термический (вакуумное выпаривание, дистилляция). Однако данные технологии часто имеют определенные недостатки (нерентабельны, недостаточно эффективны). В последние годы для разделения эмульсий большое распространение получил метод ультрафильтрации, поскольку он не предполагает использования химикатов и обеспечивает высокую степень разделения. Однако организация и проведение данного процесса достаточно сложны и требуют соблюдения четких условий использования мембран. Кроме того, в процессах очистки большое распространение получило использование так называемых деэмульгаторов, т. е. искусственно синтезированных ПАВ, способных вытеснить с поверхности частиц дисперсной фазы природный эмульгатор и разрушить «броню». Однако этот метод также относится к разряду дорогостоящих.

С целью достижения простоты и высокой эффективности процесса разделения промышленных эмульсий в эксперименте был использован сорбционный метод разделения с помощью нанодисперсных реагентов [6]. В сравнении с традиционными ионообменными материалами нанореагенты также обладают большей сорбционной емкостью [7].

В работе изучен процесс разделения эмульсии за счет адсорбции масляной фазы на поверхности нанодисперсных сорбентов. В лабораторных условиях была приготовлена 1 % эмульсия на основе Wedolit EP-5. В качестве опытных образцов были взяты нанодисперсные сорбенты на основе бентонита, модифицированного силикатом натрия. Используемый для приготовления сорбентов бентонит по особенностям пористой структуры относится к слоистым силикатам с расширяющейся структурной ячейкой. Его основным породообразующим минералом является монтмориллонит. В табл. 1 приведены основные физико-химические характеристики монтмориллонита: E – емкость катионного обмена при pH 7; Q – теплота смачивания водой

дегидратированных при 200 °С образцов; s – удельная поверхность, определенная по адсорбции паров гексана и воды с использованием молекулярных площадок соответственно 0,5 и 0,108 нм²; ν_s, ν_Σ – предельный и суммарный объем вторичных пор соответственно; d – размер частиц по данным электронной микроскопии.

Таблица 1. Физико-химические характеристики монтмориллонита

Сорбент	E , (мг-экв)/г	Q , Дж/г	Гексан		Вода		ν_Σ , см ³ /г	d , мкм
			s , м ² /г	ν_s , см ³ /г	s , м ² /г	ν_s , см ³ /г		
Монтмориллонит: пыжевский	1,0	149	36	0,05	428	0,37	0,12	0,05– 0,5
черкасский	0,71	101	60	0,07	311	0,30	0,13	0,05– 0,3

Слоистые силикаты с расширяющейся структурной ячейкой (монтмориллонит) состоят из трехслойных пакетов, в которых одна сетка Al-Fe-Mg-октаэдров сочленяется с двумя сетками кремнекислородных тетраэдров. В минералогической литературе такой тип структур называют структурой 2:1 (между двумя сетками тетраэдров заключена одна сетка октаэдров). Толщина трехслойного пакета монтмориллонита составляет 0,94 нм. Монтмориллонит является диоктаэдрическим образованием, т. е. в идеальном случае из каждых трех октаэдрических позиций в его структуре две заняты трехвалентными катионами (преимущественно ионами Al³⁺), одна позиция вакантная. Кроме того, в структуре монтмориллонита наблюдается преимущественный изоморфизм Mg²⁺→Al³⁺ в октаэдрической сетке. Возникающий отрицательный заряд уравнивается гидратированными (в обычных условиях) обменными катионами, расположенными в межпакетных промежутках. Емкость катионного обмена монтмориллонита из различных месторождений обычно колеблется в пределах 1,2–0,7 мг-экв/г.

Изоморфизм в тетраэдрической сетке и большой заряд слоя приводят к высокой энергии взаимодействия между обменными катионами и отрицательно заряженными пакетами монтмориллонита. В результате, при адсорбции водяного пара в межпакетных промежутках монтмориллонита адсорбируется четыре молекулярных слоя воды. Кроме воды в межслоевом пространстве монтмориллонита адсорбируются и другие полярные вещества – спирты, кетоны, амины, нитрилы; углеводороды

адсорбируются только на внешней поверхности кристаллов этого сорбента. Поскольку внешняя поверхность монтмориллонита (30–70 м²/г) составляет лишь небольшую часть их геометрической поверхности (приблизительно 750 м²/г), адсорбционная емкость слоистых силикатов с расширяющейся структурной ячейкой по отношению к углеводородам намного ниже, чем по отношению, например, к воде.

При замачивании монтмориллонита с Na⁺- и Li⁺-катионами в обменном комплексе водой он самопроизвольно диспергируется до элементарных пакетов толщиной 0,94 нм. Расстояние между пакетами в зависимости от концентрации дисперсии может составлять 3–13 нм. Таким образом, большая часть геометрической поверхности минерала становится фактически внешней поверхностью, легко доступной для адсорбирующихся из водных растворов молекул. По этой причине Na-монтмориллонит является эффективным сорбентом для очистки сточных вод от растворенных органических веществ [8].

Опытные образцы исследуемых сорбентов на основе бентонита, модифицированного силикатом натрия («10,5», «10,6», «10,7»), различаются процентным содержанием модификатора (табл. 2).

Таблица 2. Характеристика исследуемых сорбентов

<i>Наименование сорбента</i>	<i>Массовый процент модификатора Na₂SiO₃</i>
«10,5»	2,9
«10,6»	4,3
«10,7»	8,6

Устойчивость исследуемой эмульсии определялась путем определения светопропускания осветленной воды (длина волны 450 нм) через 2 часа с момента ее расслоения. На основании полученных данных построены зависимости эффективности разделения эмульсии от дозы сорбента. Данные зависимости представлены на рис. 1 и 5.

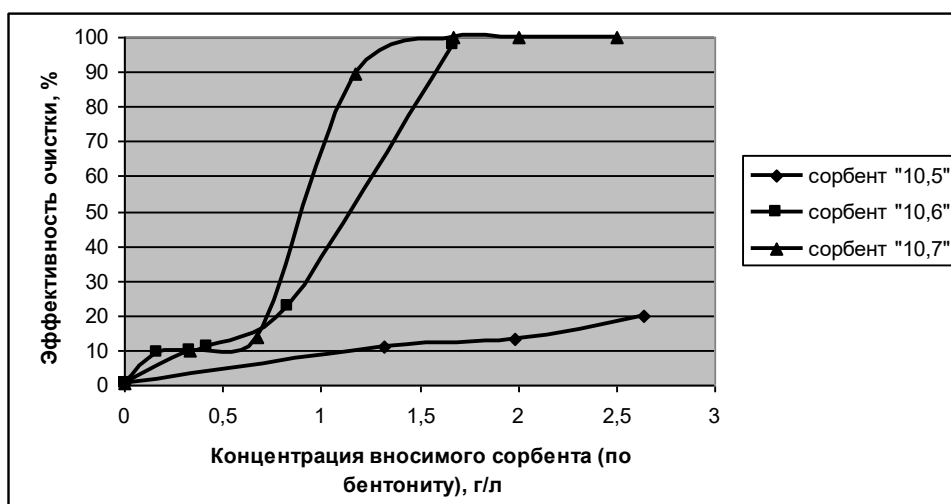


Рис. 4. Зависимость степени устойчивости исследуемой эмульсии от типа сорбента.

Согласно представленной зависимости по мере повышения содержания модификатора в сорбенте его эффективность повышается, при этом наиболее хорошие результаты дает сорбент «10,7». Расслоение 1 % эмульсии наблюдается при концентрации бентонита порядка 0,75–1,0 г/л.

Помимо подбора сорбента для разделения эмульсии немаловажным является и организация процесса очистки с обеспечением оптимальных гидродинамических и временных условий протекания процесса. Для определения влияния условий протекания процесса на его эффективность в лабораторных условиях была приготовлена 0,1 % эмульсия Wedolit EP5, а в качестве сорбента использовался образец «10,7». В ходе эксперимента было определено влияние интенсивности и продолжительности перемешивания сорбента с эмульсией на процесс расслоения последней. Полученные зависимости представлены на рис. 5 и 6.

Согласно полученной зависимости (рис. 5) оптимальным временем перемешивания системы является продолжительность порядка 3 мин. Увеличение интенсивности смешения сорбента с эмульсией (рис. 6) оказывает положительное влияние на эффективность расслоения эмульсии во всем исследуемом интервале значений. По мере увеличения интенсивности перемешивания системы эффективность расслоения последней увеличивается и имеет наилучший результат при градиенте равном 240 с^{-1} .



Рис. 5. Зависимость эффективности процесса расслоения эмульсии от времени ее смешения с сорбентом.

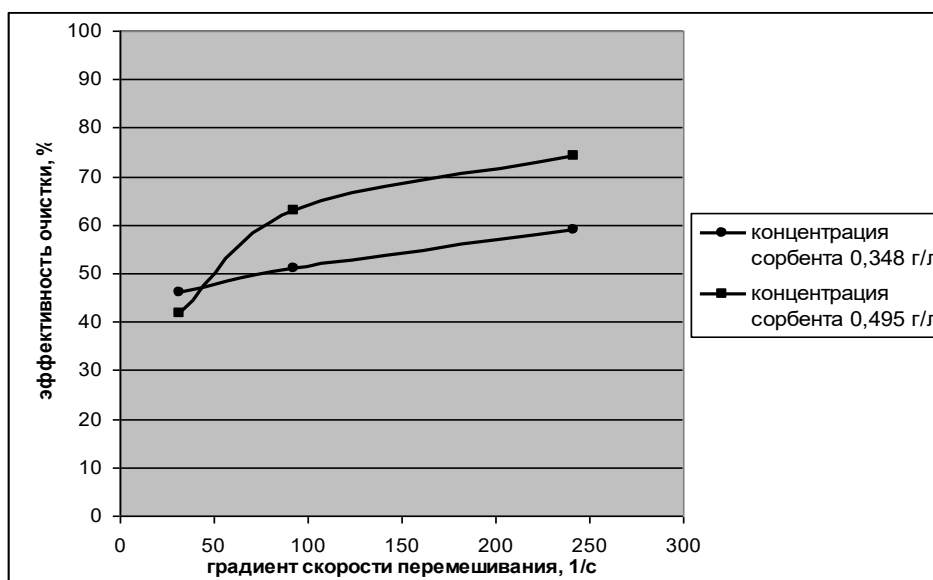


Рис. 6. Зависимость эффективности процесса расслоения эмульсии от градиента скорости смешения сорбента.

Из приведенных зависимостей можно дать следующие рекомендации по организации процесса разделения эмульсии:

- наиболее эффективным является использование сорбента «10,7» с массовым содержанием модификатора (силиката натрия) – 8,6 %;

– практически полное расслоение 1 % эмульсии происходит при дозе нанодисперсного сорбента 1,15 г/л;

– наиболее оптимальным является проведение процесса смешения сорбента с эмульсией при градиенте скорости перемешивания 240 с^{-1} и его продолжительности 3 мин.

Выводы

Промышленные водо-масляные эмульсии, образуются в результате промышленных процессов, сопровождающихся промывкой смазанных деталей. Отработанные смазочно-охлаждающие жидкости являются достаточно агрегативно-устойчивыми и самопроизвольно практически не расслаиваются.

Основным фактором устойчивости эмульсола Wedolit EP-5 является электростатический фактор, который характеризуется величиной электрокинетического потенциала капель «масла», входящих в данную эмульсию.

Дополнительное введение неионогенного поверхностно-активного вещества ОП-10 позволило повысить устойчивость эмульсии, приготовленной из промышленного эмульсола Wedolit EP-5, что подтверждает преимущественную роль электростатического фактора в процессах очистки маслосодержащих сточных вод.

Результаты исследований показали высокую эффективность нанодисперсных сорбентов в процессах разрушения водо-масляных эмульсий, что позволяет их использовать как для очистки сточных вод, так и непосредственно для восстановления качества воды в водных объектах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Каменщиков Ф.А., Богомольный Е.И.* Нефтяные сорбенты. М.; Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2005. 268 с.
2. *Пушкарев В.В., Южанинов А.Г., Мэн С.К.* Очистка от маслосодержащих сточных вод. М.: Металлургия. 1980. 200 с.
3. *Свиридов В.В., Свиридов А.В., Никифоров А.Ф.* Физико-химические основы процессов микрофлотации. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГЛТУ: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ. 2006. 578 с.

4. *Фролов Ю.Г.* Курс коллоидной химии (Поверхностные явления и дисперсные системы). М.: Химия. 1982. 400 с.
5. *Свиридов В.В., Воронина О.С., Свиридов А.В.* Исследование процесса стабилизации гидрозоля серы неионогенными поверхностно-активными веществами // Урал промышленный – Урал полярный: социально-экономические и экологические проблемы лесного комплекса: сб. материалов VI Междунар. науч.-техн. конф. «Урал промышленный – Урал полярный: социально-экономические и экологические проблемы лесного комплекса». Екатеринбург: УГЛТУ. 2007. С. 286–289.
6. *Свиридов А.В., Елизаров В.А., Никифоров А.Ф., Юрченко В.В., Ганебных Е.В.* Защита водных объектов от загрязнений алюмосиликатными нанодисперсными реагентами // Водное хозяйство России. 2010. № 1. С. 50–59.
7. *Свиридов А.В., Ганебных Е.В., Елизаров В.А.* Алюмосиликатные сорбенты в технологиях очистки воды // Экология и промышленность России. 2009. № 3. С. 28–30.
8. *Тарасевич Ю.И.* Природные сорбенты в процессах очистки воды. Киев: Наукова думка. 1981. 208 с.

Сведения об авторах:

Воронина Оксана Сергеевна, студентка пятого курса инженерно-экологического факультета, Уральский государственный лесотехнический университет (УГЛТУ), г. Екатеринбург, Россия, asv1972@mail.ru

Никифоров Александр Федорович, д. х. н., профессор, кафедра водного хозяйства и технологии воды, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина, 620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, vypper@rambler.ru

Свиридов Владислав Владиславович, к. т. н., доцент, кафедра физической, органической химии и нанодисперсных технологий, УГЛТУ, г. Екатеринбург, asv1972@mail.ru

Свиридов Алексей Владиславович, к. т. н., доцент, кафедра физической, органической химии и нанодисперсных технологий, УГЛТУ, г. Екатеринбург, asv1972@mail.ru