

УДК 628.33

Высоцкий С.П., д-р техн. наук, **Столярова Н.А.**, канд. техн. наук,
Кузьмина С.В.

ФЛОТАЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ НЕФТЕПРОДУКТОВ

Анотація. У статті розглянуто вплив на ефективність видалення нафтопродуктів з вод за рахунок флотації та оптимізації основних факторів, які впливають на цей процес. Визначено, що найкращим коагулянтном для укрупнення суспендованих часток нафтопродуктів є сульфат алюмінію. Досліджено умови процесу видалення нафтопродуктів з води та визначено оптимальне значення рН при коагуляції з наступною флокуляцією. Запропонована схема споруди для очистки стічних вод.

Ключові слова: нафтопродукти, флотація, очистка, коагулянт, стічні води

Аннотация. В статье рассмотрено влияние на эффективность удаления нефтепродуктов из сточных вод за счет флотации и оптимизации основных факторов, влияющих на этот процесс. Определено, что лучшим коагулянтом для укрупнения взвешенных частиц нефтепродуктов является сульфат алюминия. Исследованы условия процесса удаления нефтепродуктов из воды и определено оптимальное значение рН при коагуляции с последующей флокуляцией. Предложена схема сооружения для очистки сточных вод.

Ключевые слова: нефтепродукты, флотація, очистка, коагулянт, сточные воды

Annotation. The article considers the impact on the efficiency removal of oil from waste water by flotation and optimization of the main factors that influence this process. It was determined that the best coagulant for consolidation suspended particulate petroleum products is aluminum sulfate. The conditions of the process of oil removing from water and the optimal pH at coagulation followed by flocculation is determined. The optimal scheme facilities for wastewater treatment is proposed.

Key words: oil, flotation cleaning, coagulant, wastewater

В современном мире большую роль играют транспортные потоки. Одним из основных типов сырья, который транспортируется морским, железнодорожным и автомобильным видами транспорта являются нефтепродукты. Даже небольшие утечки нефтепродуктов, попадая в различные поверхностные водоемы или на ландшафт могут привести к нарушению равновесия придорожной экосистемы вследствие изменения состояния почвенного покрова и химических свойств почвы. В почве устанавливается новое динамическое состояние, параметры которого значительно отличаются от начальных.

Для очистки воды от нефтепродуктов наиболее широкое распространение получили сооружения, основанные на процессах отстаивания, флотации, коагуляции и сорбции или их комбинации. Несмотря на широкое распространение флотационных и коагуляционных методов отсутствует достаточно полная оценка многих факторов, влияющих на эффективность процесса очистки воды и на затраты, связанные с процессом очистки. Поэтому исследование процессов очистки поверхностного стока с автомобильных дорог от нефтепродуктов является актуальной проблемой на сегодняшний день.

Нефтепродукты могут присутствовать в свободной, диспергированной и эмульсифицированной форме при концентрации до 1000 мг/л. Недиспергированные маслопродукты всплывают на поверхность или покрывают поверхность оборудования. Верхний слой нефтепродуктов в отстойниках удаляется скребковым механизмом или при переливе. Кроме того, неэмульгированные диспергированные нефтепродукты могут быть удалены в гидроциклонах и гравитационных фильтрах. На месторождениях нефти широко используются баки-осадители вследствие того, что они достаточно просты в обслуживании, эксплуатации и имеют низкую стоимость. Если нефтяные капельки малы, эффективность удаления увеличивается за счет применения

добавок коагулянтов и флокулянтов, которые увеличивают размеры частичек масла.

Присутствие поверхностно-активных веществ в исходной воде, приводит к тому, что нефтепродукты находятся в виде эмульсии. Молекулы поверхностно-активных веществ адсорбируются на поверхности жидкостей и изменяют поверхностное натяжение, вызывая его снижение. Адсорбированные поверхностно-активные вещества могут приобретать заряд вследствие потери части молекулярных групп.

Стандартным методом обработки замасленных стоков является применение флотации. При ее использовании снижаются эксплуатационные расходы, сокращается время на процесс очистки, что обеспечивает уменьшение объема очистных сооружений. При сепарации во флотаторах движущей силой является увеличение различия подъемной силы частичек с присоединенными пузырьками воздуха. Для эффективной флотации требуется укрупнение размеров частиц путем увеличения их объема до 60 мкм, что обеспечивает благоприятные условия для адгезии частиц масел к пузырькам воздуха.

Коагуляция нефтесодержащих суспензий улучшает эффективность сепарации как за счет зарядов, так и за счет увеличения размеров. Зарядка модифицированной поверхности частичек масел способствует увеличению их размеров, а увеличение размеров увеличивает вероятность коалиценции между частичками масел и пузырьками воздуха. Механизмы коагуляции и флокуляции снижают энергетический барьер взаимодействия между частичками масел и пузырьков воздуха. Установлено, что основное влияние на эффективность удаления масел может оказывать вероятность взаимодействия между этими частичками. Общая эффективность коагуляции определяется дозой реагента, величиной рН, ионной силой и природой органического соединения.

Целью работы было снижение остаточного содержания масел ниже 50 мг/л с последующим частичным снижением ХПК. Вначале для исследования процесса очистки была использована ячейка с воздушной флотацией за счет растворенного воздуха, однако впоследствии она была заменена на ячейку с принудительной флотацией. Применение принудительной флотации позволило снизить содержание нефтепродуктов до 200 мг/л, что не соответствует требуемому уровню очистки.

По литературным данным [1-3] существует точка зрения, что высокие скорости перемешивания приводят к разрушению образовавшихся хлопьев

коагулянта и нефтепродуктов. Отмечается, что повышение степени турбулентности потока в аппаратах с флотацией за счет растворенного воздуха, а также использования ультрафлокуляции и турбулентной микрофлотации при очистке сточных вод от нефтепродуктов повышает эффективность контактов пузырьков и флоотирующих частичек.

Одним из основных факторов, определяющим эффективность очистки воды является коагуляция частичек нефтепродуктов. Частички масел являются отрицательно заряженными за счет сорбции ПАВ или гидроксильных ионов. При вводе противоположно заряженных частиц нейтрализуется отрицательный заряд частичек масла, что сопровождается их коалисценцией и способствует слипанию скоагулированных частичек масла с негативно заряженными пузырьками воздуха. Частички воздуха в воде можно рассматривать как частицы имеющие отрицательный поверхностный заряд. При использовании таких коагулянтов как сульфаты алюминия и железа большое влияние оказывает значение рН. Длительное время в качестве коагулянта-осадителя рассматривали известь. Однако ее применение ограничено вследствие таких недостатков как увеличение рН и жесткости, низкой емкости по ХПК и получение избыточного количества шлама. Алюминиевые соли являются более эффективным коагулянтом и широко используются в технологии очистки сточных вод. При добавлении к воде сульфата алюминия, последний гидратируется и реагирует с образованием мономеров, полимеров и твердых осадков. Гидрофобные полимеры имеют высокую поверхностную энергию, аморфную структуру и обладают положительным зарядом. Это обеспечивает адсорбцию на негативно заряженных частичках масла и переводит их в нерастворимое состояние. Нейтрализация зарядов приводит к дестабилизации коллоидов. Однако применение сульфата алюминия усложняется тем, что он имеет относительно высокую стоимость. Кроме того, в воде увеличиваются концентрации остаточного алюминия и сульфат-ионов.

Для интенсификации и ускорения роста размеров частиц используют полимерные флокулянты, например полиакриламид (ПАА).

При использовании ПАА образуются большие гидрофобные хлопья благодаря наличию мостиков и перемычек в структуре ПАА. Эффективность флокуляции зависит от типа, молекулярного веса и степени ионизации флокулянта, состава и размера частичек масел, рН и химического состава

раствора. В таблице 1 представлено результаты принудительной флотации и флотации за счет растворенного воздуха.

Таблица 1 – Сравнение условий флотации

Методы создания пузырьков воздуха	Размер частиц	Расход энергии для создания единицы поверхности, Вт/м ² /с	Гидродинамические условия
Рециркуляция 20-50% осветленной воды со смешением с исходной водой	30-90 мкм	высокий	спокойный ламинарный
Аэрация	>1000 мкм	средний	от ламинарного до турбулентного
Генерация пузырьков за счет электролиза	<100 мкм	высокий	ламинарный
Принудительное механическое диспергирование	>1000 мкм	низкий	турбулентный

Принудительная флокуляция часто используется для удаления масла из промышленных сточных вод. Удаленные частички масла имеют размеры более 40 мкм. При принудительной флотации воздухом с химической предочисткой степень очистки более 99%. Преимуществом принудительной флотации воздухом является также возможность удаления гидрофильных веществ. Маленькие пузырьки захватывают зародыши хлопьев. Недостатком этого метода являются маленькие размеры пузырьков. Они имеют низкую гидравлическую нагрузку и низкую всплываемость, которая ограничивает эффективность при высоких расходах обрабатываемой воды. Принудительная флотация имеет ряд преимуществ: время пребывания в аппаратах менее 5 минут, большие размеры пузырьков обеспечивают более компактные системы очистки при условии оптимального процесса предочистки.

Исследование применения в качестве коагулянтов сульфатов алюминия и железа показало следующие результаты.

Эффективность удаления частичек нефтепродуктов существенно зависит от дозы коагулянта. На рис. 1 показана зависимость эффективности удаления

нефтепродуктов от дозы сульфата алюминия, которая может быть аппроксимирована Компертц уравнением.

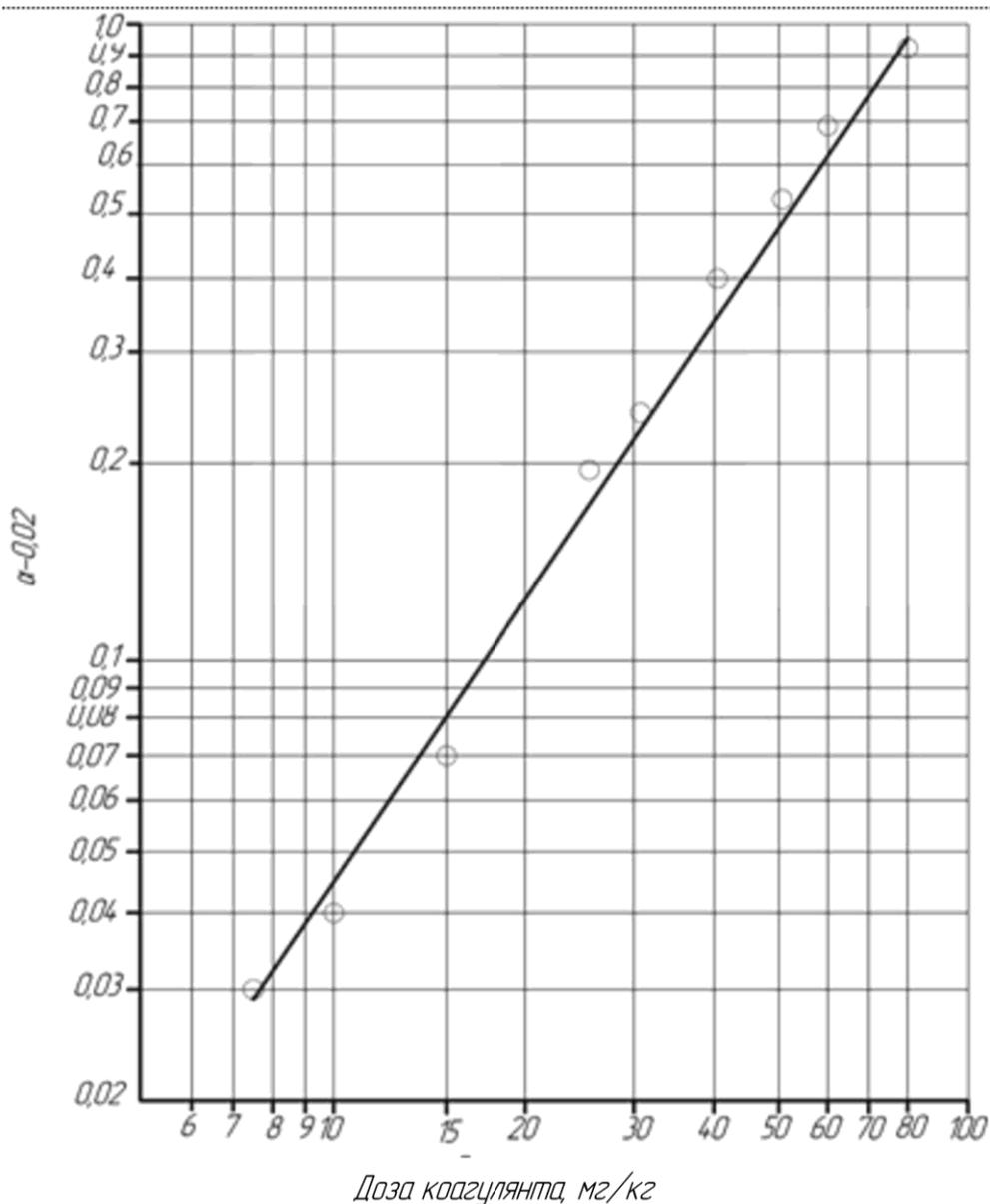


Рисунок 1 – Зависимость эффективности удаления нефтепродуктов от дозы сульфата алюминия

При использовании в качестве коагулянта сульфата железа эффективность удаления нефтепродуктов при рН=8,5 определяется из равенства (кривая рН=8,5).

$$\alpha = \frac{1,14C}{3,41 + C}$$

При повышении и снижении рН больше и меньше 8,5 эффективность удаления нефтепродуктов существенно снижается (рис. 2).

Приведенная зависимость показывает, что процесс удаления нефтепродуктов с использованием сульфата железа хорошо описывается уравнением Вагелера-Ленгмюра.

Учитывая более низкую стоимость сульфата железа по сравнению с сульфатом алюминия в промышленных условиях предпочтительнее использовать для удаления нефтепродуктов этот тип коагулянта.

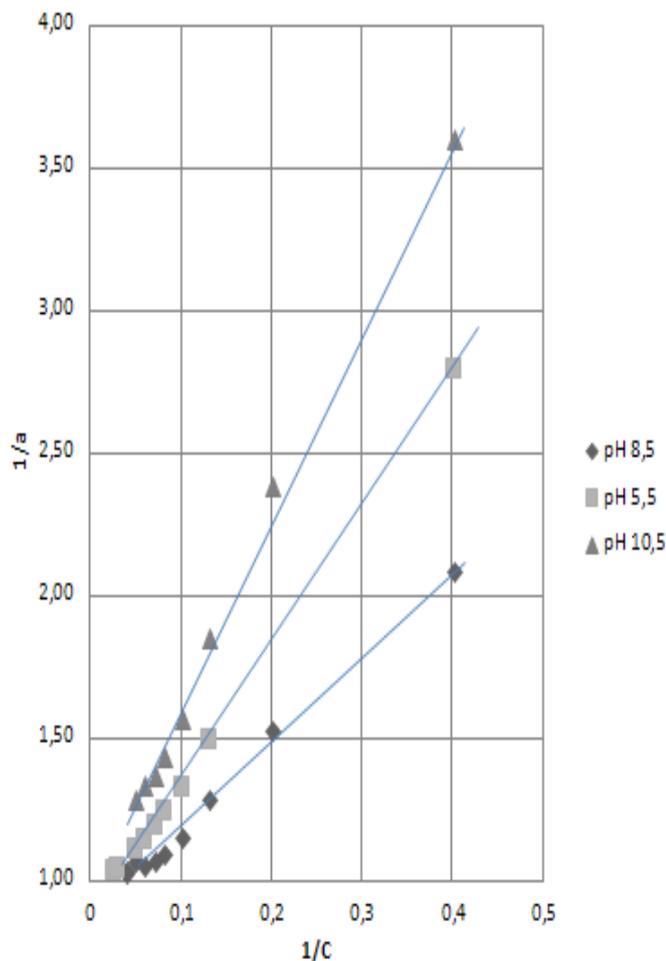


Рисунок 2 – Зависимость степени удаления нефтепродуктов (α) методом коагуляции при изменении дозы сернокислого железа (C) и при изменении pH обрабатываемой воды

Предложено использовать следующую систему оборудования для очистки сточных вод с автомобильных дорог. Сточные воды по коллекторам поступают в пруды-отстойники каскадного типа. Далее очищаемая вода подается в устройство для принудительной флотации. Взаимодействие флокулянта и воздуха под давлением, который создает турбулентные потоки воды, образуют густую пену. Пена с осевшими на ней частичками нефти удаляются сборщиком и позже утилизируются, а очищенная вода поступает в фильтры. Фильтры

обеспечивают доочистку сточных вод от нефтепродуктов до нормативных показателей.

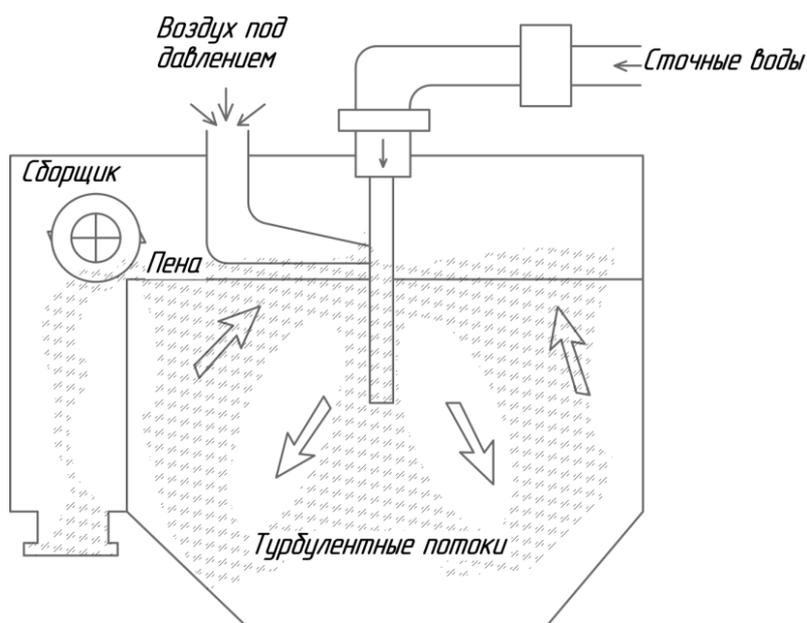


Рисунок 3 – Схема устройства для принудительной флотации

Выводы

1. Приведены характеристики процесса очистки сточных вод от нефтепродуктов.
2. Для удаления нефтесодержащих загрязнителей обосновано использование коагуляции с последующей флотацией укрупненных частиц загрязнителей.
3. При использовании в качестве коагулянтов сернокислого алюминия и сернокислого железа предлагается использование последнего реагента, однако при этом необходима более точная выдержка pH обработанной воды.
4. Определено влияние основных факторов (pH, типа коагулянта, типа кислоты, используемой для корректировки условий разделения маслопродуктов и загрязненной воды) на эффективность флотации.

Литература

1. Hamza H.A., Stanonic D.J., Kessick M.A. Flotation of lime-treated oil sands tailings. Fuel.– 1995, 75. - P. 280-284.
2. Saint Amand FGS Hydrodynamics of de-inking flotation. Int. J. Miner. Proc., - 1999, 56 (1-4). - P. 277-316.
3. Zouboulis A.I., Avranas A. Treatment of oil-in-water emulsions by coagulation and dissolved-air flotation. Colloids surf., - 2000, 172 (1-2). – P. 153-161.