

С.П. Высоцкий, Н.А. Столярова, С.В. Кузьмина
Автомобильно-дорожный институт ГВУЗ "ДонНТУ"

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=5-5,5 при коагуляції з наступною флокуляцією. Регулювання рН доцільно виконувати шляхом присадки ортофосфорної кислоти.

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, создают большую угрозу всей биоте.

Для очистки воды от нефтепродуктов наиболее широкое распространение получили флотационные, коагуляционные и сорбционные методы или их комбинации. Несмотря на широкое распространение флотационных и коагуляционных методов отсутствует достаточно полная оценка многих факторов, влияющих на эффективность процесса очистки, что влияет на качество очистки воды и на затраты, связанные с процессом очистки.

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. Стараются избегать применения фильтров вследствие высокого падения давления, хотя недавние исследования удаления нефтепродуктов микрофильтрацией/ультрафильтрацией показали обнадеживающие результаты. Баки-осадители широко используются на месторождениях нефти вследствие того, что оно достаточно просто в обслуживании, эксплуатации и имеют низкую стоимость. Если

нефтяные капельки малы, эффективность удаления увеличивается за счет применения добавок химических веществ, 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. Отделение нефти посредством только одной гравитационной силы затруднено. Стандартным методом обработки замасленных стоков является химическая деструкция эмульсии, за которой следует гравитационное осаждение. Этот процесс является дорогим, т.к. вода после химической обработки требует дополнительной очистки. Флотация является альтернативой, поскольку является эффективной и имеет низкие эксплуатационные расходы, требует меньше времени на процесс очистки, что обеспечивает уменьшение объема очистных сооружений. На конечной стадии взвешенные частички отделяют из эмульсии за счет прилипания к всплывающим пузырькам. При сепарации движущей силой является увеличение различия подъемной силы частичек с приклеенными пузырьками воздуха. Для эффективной флотации требуется химическая предочистка для увеличения массы частиц до 60 мкм, что обеспечивает благоприятные условия для адгезии частиц масел к пузырькам воздуха.

При наличии растворенных масел требуется использование биодеградационной или применения ионообменной технологии.

Химическая предочистка 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.

Исследована очистка сточных вод на установке по очистке стоков от нефтепродуктов перед их сбросом в городскую сеть

канализации.

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 [1-4] 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 флотирующих 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 изменяется отрицательный заряд частичек масла, что сопровождается их коагисценцией 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 значение рН является критическим. 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 Al^{+++} гидратируется и реагирует с образованием мономеров, полимера 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 статически гидрофобные хлопья благодаря наличию перемычек и электростатическому механизму. Образование перемычек является доминантным. Это происходит, когда полимер адсорбируется на поверхности двух или более перемычек, создавая звенья. 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%. Принудительная флотация воздухом имеет то преимущество, что позволяет удалять также гидрофильные вещества. 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. Принудительная флотация обеспечивает расход воздуха до 100% от потока воды, а при флотации за счет растворенного воздуха расход воздуха составляет 5-6%. Устройство для флотации с механическим перемешиванием используют обычно в обогащении руд с размером баков до 250м³. Они обеспечивают высокую производительность, скорость аэрации и интенсивное турбулентное взаимодействие частичек масла и пузырьков воздуха.

Исследование условий процесса удаления масел показали, что оптимальное значение рН при коагуляции с последующей флокуляцией составляет 5-5,5. Увеличение рН приводит к снижению эффективности сепарации нефтепродуктов. При этом для подкисления целесообразно использовать фосфорную кислоту вместо серной. Применение фосфорной кислоты обеспечивает более стабильную пену. Присутствие в воде Н₃РО₄ увеличивает фосфатно-кальциевое взаимодействие, при этом соединения типа СаНРО₄ могут адсорбироваться на поверхности частичек масел, предотвращая или замещая молекулы ПАВ. Самый высокий эффект коагуляции раствора с концентрацией нефтепродуктов 2000 мг/л обеспечивается при дозировке сернокислого алюминия 50 мг/л. Оптимальная концентрация флокулянта составляет от 0,5 до 2,5 мг/л.

Повышение скорости мешалки в емкости для разделения маслопродуктов и очищаемой воды обеспечивает увеличение эффективности снижения времени разделения.

Выводы

1. Определено влияние основных факторов (рН, типа коагулянта, типа кислоты, используемой для корректировки условий разделения маслопродуктов и загрязненной воды) на эффективность флотации.
2. Предпочтительным коагулянтом для укрупнения суспендированных частичек нефтепродуктов является сульфат алюминия. Оптимальная доза сульфата алюминия составляет 50 мг/л.
3. Подкисление загрязненной нефтепродуктами воды целесообразно осуществлять ортофосфорной кислотой.
4. Повышение турбулизации потока увеличивает интенсивность удаления нефтепродуктов.

Библиографический список

1. Hamza H.A., Stanonic D.J., Kessick M.A. Flotation of lime-treated oil sands tailings. Fuel, - 1995, 75. - P. 280-284.
2. Licskoi I. Microprocessing in coagulation. Water res., - 1975, 10(2). – P. 143-147.

3. Saint Amand FGS Hydrodynamics of de-inking flotation. *Int. J. Miner. Proc.*, - 1999, 56 (1-4). - P. 277-316.

4. 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.