

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА СЕПАРАЦИИ ФАЗ МАСЛОСОДЕРЖАЩИХ СТОЧНЫХ ВОД МЕТОДОМ УЛЬТРАФЛОКУЛЯЦИИ И МИКРОФЛОТАЦИИ

Н.Н.Рулёв¹, *д-р хим.наук*, **Т.В.Небеснова²**, *кан-т.хим.наук* ()

¹ *Институт биокolloидной химии им. Ф.Д.Овчаренко Национальной академии наук Украины, г.Киев*

² *Одесская государственная академия строительства и архитектуры*

Маслосодержащие стоки, к которым относятся также отработанные смазочно-охлаждающие жидкости (СОЖ), представляют собой один из наиболее трудно утилизируемых видов промышленных отходов, что обусловлено наличием в воде, как правило, не только эмульгированных масел, но и тонкодисперсных твердых примесей, включая микрофлору [1]. Вследствие практически нулевой плавучести и высокой дисперсности взвешенных в воде примесей, упомянутые смеси очень плохо поддаются сепарации обычными методами (седиментация, фильтрация и пр.) [2]. В этой связи, использование традиционных неорганических коагулянтов на основе солей многовалентных металлов (или электрокоагуляции с растворимыми анодами) малоперспективно, так как образующийся при этом в больших количествах омасляный гидроксидный осадок обладает практически нулевой плавучестью и не поддается обезвоживанию никакими другими методами, кроме выпаривания.

Флокуляция является одним из наиболее распространенных технологических процессов, без которого невозможна сепарация больших объемов суспензий (эмульсий). Ежегодно в мире производятся миллионы тонн водорастворимых полимеров (флокулянтов), исключительное назначение которых состоит в связывании взвешенных в воде частиц в крупные плотные агрегаты (флокулы) с целью ускорения и удешевления последующего отделения их от воды седиментацией, фильтрацией или флотацией. Как следует из теории ортокинетической коагуляции Смолуховского, скорость флокуляции экспоненциально зависит от градиента скорости среды, в которой они взвешены. Следовательно, увеличивая неоднородность гидродинамического поля среды, можно существенно ускорить флокуляцию [3,4]. С другой стороны, очевидно, что с повышением градиента скорости среды увеличиваются действующие на флокулы вязкие напряжения, стремящиеся их разорвать на более мелкие

фрагменты [5]. Исходя из довольно простых соображений, легко показать, что максимальный размер флокул, в конечном счете, определяется силой сцепления (или парной энергией связи) частиц во флокуле и осредненным градиентом скорости среды [6]. Таким образом, чем больше парная энергия связи частиц, тем более мощная (с большими градиентами скорости) гидродинамическая обработка суспензии (эмульсии) может быть использована для ускорения флокуляции и получения флокул требуемых размеров и плотности [7].

В последнее десятилетие все более широкое распространение получает флокулярная флотация [8,9]. Суть этого метода состоит в том, что сначала смесь обрабатывают подходящими флокулянтами, а затем, после объединения отдельных частиц взвеси в относительно крупные агрегаты, воду насыщают пузырьками воздуха, которые улавливают упомянутые частицы и выносят их из объема воды в пенный слой, который затем снимают и обезвоживают. При этом, во-первых, количество обводненных отходов уменьшается более чем в 10 раз, а, во-вторых, они легко поддаются обезвоживанию и утилизации. С целью интенсификации описанного выше процесса, фирмой «Турбофлотсервис» разработан метод гидродинамической обработки суспензии [5,9], который позволяет завершить процесс флокуляции в течение нескольких секунд и добиться высокого уровня осветления воды при минимальном расходе флокулянта. Кроме того, фирмой «Турбофлотсервис» разработан генератор микропузырьков, который позволяет ускорить процесс флотации в десятки раз. Таким образом, решение проблемы утилизации отработанных СОЖ сводится, по существу, к подбору флокулянтов, обеспечивающих, во-первых, эффективную флокуляцию взвешенных в воде частиц, а во-вторых, прилипание образующихся при этом флокул к пузырькам воздуха, используемых при флотации.

Все эксперименты по подбору флокулянтов проводили на реальных отработанных СОЖ с помощью оригинального прибора «УльтрафлокТестер-2007», разработанного фирмой «Турбофлотсервис». Прибор содержит минифлокулятор, а также оптоэлектронную измерительную систему определения эффективности флокуляции по среднему размеру (прочности) флокул и степени осветления воды. С помощью упомянутого прибора можно было не только определить оптимальный тип и дозировку флокулянта, но и установить оптимальный режим гидродинамической обработки суспензии.

Осветленную флокуляцией и флотацией водную фазу СОЖ отбирали из флотационной ячейки с помощью пипетки и тестировали на фотоэлектрическом колориметре «КФК-2» для оценки (по

оптической плотности) степени осветления водной фазы. При подборе флокулянтов использовали продукты нескольких фирм, поставляющих флокулянты в Украину: «Сибба», «СНФ» и «Эшланд». При этом рассматривалась возможность применения как индивидуальных флокулянтов, так и последовательной комбинации двух из них (например, катионного и анионного). Всего было использовано 33 наименования флокулянтов.

В процессе измерения (Рис. 1) образец суспензии и раствор флокулянта с помощью перистальтических насосов УльтрафлокТестера непрерывно прокачивали через ультрафлокулятор, где они смешивались и гидродинамически обрабатывались в течение 5 секунд при определенном градиенте скорости среды G . Из ультрафлокулятора образец подавал через оптический датчик на выход из прибора и далее в коллектор. Изменяя расход флокулянта (при постоянном расходе образца: $1,1 \text{ см}^3/\text{с}$) можно было менять его дозировку, а, изменяя скорость вращения ротора ультрафлокулятора, можно было менять интенсивность гидродинамической обработки суспензии (осредненный градиент скорости среды от 150 до 10.000 с^{-1}).

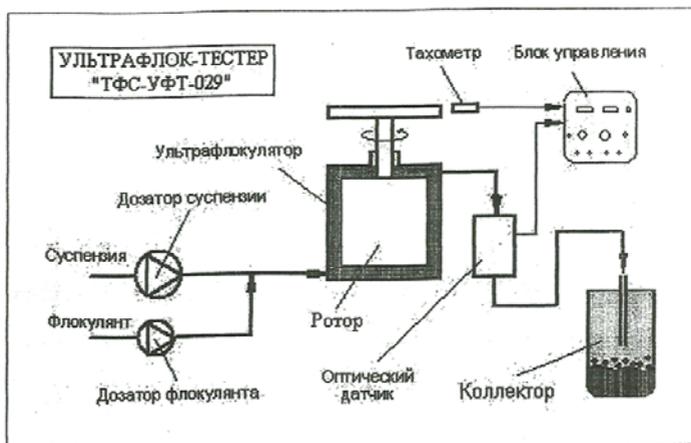


Рис.1. Схема лабораторного прибора «Ультрафлок Тестер – 2007», использованного для исследования эффективности флокулянтов при обработке отработанных СОЖ

С помощью оптического датчика измеряли флуктуации прозрачности потока суспензии и степень ее осветления. Сигнал от оптического датчика обрабатывался и высвечивался на табло прибора в виде численной меры (от 1 до 99) относительного размера

(прочности) флокул, сформированных в ультрафлокуляторе. Сфлокулированную и собранную в коллекторе суспензию тестировали на флотируемость в микрофлотационной ячейке, в качестве которой служил фильтр Шота № 4. После завершения процесса флотации, который длился всего 5... 10 секунд осветленную воду исследовали на оптическую плотность, которая, как известно, пропорциональна остаточной концентрации примесей в водной фазе. Получаемый в процессе флотации концентрированный осадок проверяли также на способность отдавать воду на грубой сетке (0,5 мм) и исследовали на содержание воды. В процессе тестирования вышеуказанных флокулянтов было обнаружено, что наилучшие результаты с точки зрения степени осветления водной фазы, флотируемости флокул взвеси и их способности к обезвоживанию, дают последовательно используемые в процессе ультрафлокуляции продукты фирмы «Сибга»: катионный флокулянт «Магнафлок 368» (до 0,4 кг/м³) и анионный флокулянт «Магнафлок 919» (до 0,06 кг/м³) (Таблица 1). Несколько хуже, но тоже вполне приемлемо действует комбинация флокулянтов «Магнафлок 368» (до 0,4 кг/м³) и «Магнафлок 1011» (до 0,06 кг/м³). С целью минимизации расхода флокулянта и стоимости оборудования рассматривали также возможность использования в процессе ультрафлокуляции только одного флокулянта. При этом было установлено, что наиболее эффективно в этом случае действует высокомолекулярный катионный флокулянт производства фирмы SNF «FO-4698» (до 0,35 кг/м³). Несколько хуже действует катионный флокулянт фирмы Эшланд «Praestol-658 BC-S» (до 0,35 кг/м³). К сожалению, не смотря на то, что при использовании только одного катионного флокулянта расходуется немного меньше реагента, все же содержание взвешенных веществ в очищенной водной фазе, как видно из Таблицы 1, почти на порядок больше, чем при использовании технологии с двумя (катионным и анионным) флокулянтами. Следует особо отметить, что все взвешенные в СОЖ вещества очень хорошо поддаются флотации после обработки флокулянтами, причем образующийся при этом флотоконцентрат имеет резиноподобную структуру и легко отдает воду при отжиме на сетке, что позволяет ее утилизировать с другими твердыми отходами предприятия. Установлено, что содержание взвеси в отработанных СОЖ составляло 7,2 г/л, которая после сепарации ультрафлокуляцией и микрофлотацией образует резиноподобный остаток, содержащий 50...56 % воды и составляющий, примерно, 1,5 об. %, от обработанного объема СОЖ (т.е. 15 л/м³).

На рис. 2 представлены зависимости оптической плотности водной фазы после обработки СОЖ ультрафлокуляцией и микрофлотацией. При этом в процессе ультрафлокуляции использовали только один высокомолекулярный катионный флокулянт FO-4698. Из представленных данных видно, что с увеличением градиента скорости среды G от 2000 с^{-1} до 10000 с^{-1} минимальное значение оптической плотности водной фазы уменьшается в два раза (с 0,6 до 0,3), но при этом оптимальное значение расхода флокулянта увеличивается с 0,28 до $0,35 \text{ кг/м}^3$.

Таблица 1. - Результаты применения различных флокулянтов для обработки СОЖ

Флокулянт(ы)	Расход кг/м^3	Градиент скорости среды сек^{-1}	Оптическая плотность водной фазы б/р	Остаточная концентрация взвеси, мг/л
Магнафлок 368	0,4	7000	0,25	27,9
Магнафлок 919	0,06	2500		
Магнафлок 368	0,4	8000	0,29	35,1
Магнафлок 1011	0,07	2400		
FO-4698	0,35	2600	0,32	227,8
Praestol-658 BC-S	0,35	1600	0,38	234,6

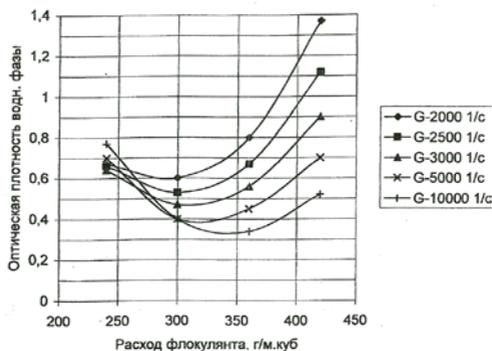


Рис. 2. Зависимость остаточной оптической плотности D водной фазы СОЖ (после обработки ее ультрафлокуляцией с флокулянтom FO-4698 и микрофлотацией) от градиента скорости среды G и расхода флокулянта

В заключение в Таблице 2 приведены результаты анализов водной фазы СОЖ после отделения взвеси ультрафлокуляцией (с одним или двумя флокулянтами) и микрофлотацией. Из таблицы видно, что посредством упомянутых методов из водной фазы СОЖ удается убрать до 99,6% взвешенных веществ. Вместе с тем, количество

растворенной в воде органики остается непомерно высоким (2300 мг/л) и почти на порядок превышает ПДК. То же самое касается ХПК и сухого остатка.

Таким образом, можно заключить, что, не смотря на то, что описанными выше методами удастся удалить из отработанных СОЖ огромное количество органической взвеси, все же водная фаза нуждается в дополнительных средствах очистки от растворенных в ней веществ. Столь большое содержание в водной фазе растворимых веществ обусловлено, с одной стороны, тем, что используемая для приготовления СОЖ вода содержит довольно большое количество минеральных солей, а с другой стороны, тем, что в синтетических СОЖ изначально используется большое количество растворенных ПАВ и неорганических солей. Отсюда следует, что водная фаза СОЖ очищенная флокуляцией и флотацией может быть повторно использована для приготовления свежей порции СОЖ путем соответствующей коррекции ее химического состава.

Таблица 2. - Химический состав водной фазы СОЖ после удаления взвешенных веществ

Наименование ингредиента	ПДК мг/л	«Магнафлок 368» (0,4 кг/м ³) и «Магнафлок 919» (0,06 кг/м ³) + микрофлотация	Превышение мг/л	ГО-4698 (0,35 кг/м ³) + микрофлотация	Превышение мг/л
Взвешенные вещества	221,4	27,9	-	227,8	6,4
Эфирорастворимые	20	2300	2280	3550	3530
Сухой остаток	1500	8515	7015	18285	16785
Нефтепродукты	10	-	-	-	-
ХПК	875	8148	7273	19250	18375
pH	9,0	8,5	-	8,5	-
Азот аммонийный	14,17	0,51	-	0,55	-
Железо (общее)	2,5	≤ 1,4	-	≤ 1,5	-
Никель	0,5	≤ 3,1	2,6	≤ 3,0	2,5
Хром (общий)	2,5	≤ 2,5	-	≤ 2,0	-
Нитриты	0,7	-	-	-	-
Нитраты	45	1,95	-	1,89	-
Хлориды	350	610,2	260,0	615,1	265,1
Фосфаты	10	0,31	-	0,32	-

Выводы

1. Использование ультрафлокуляции и микрофлотации позволяет снизить содержание взвешенных веществ в водной фазе вышеупомянутых СОЖ на 99,6% (с 7200 до 28 мг/л).

2. Наилучшие результаты с точки зрения степени осветления водной фазы и снижения остаточной концентрации растворенных в ней веществ, дает технология, при которой СОЖ последовательно обрабатывают в ультрафлокуляторе с применением катионного органического коагулянта «Магнафлок 368» (до 0,4 кг/м³) и анионного высокомолекулярного флокулянта «Магнафлок 919» (до 0,06 кг/м³), после чего сфлокулированная взвесь отделяется от водной фазы микрофлотацией.

3. Образующиеся в процессе сепарации СОЖ твердые (резиноподобные) отходы отличаются компактностью, легко отдают воду на сетке (остаточное содержание воды- 50..60 %) и составляют всего 1,5 об.% от обработанного объема СОЖ (т.е. 15 л/м³).

4. Наиболее оптимальные параметры ультрафлокулярной обработки: длительность обработки - 5... 10 с; градиент скорости среды: 5000...7000 с⁻¹ - при обработке катионным органическим коагулянтom «Магнафлок 368» и 2400...2600 с⁻¹ - при обработке высокомолекулярными флокулянтами «Магнафлок 919» или «FO-4698».

5. Не смотря на то, что упомянутыми выше методами удается удалить из обработанных СОЖ практически все взвеси, водная фаза нуждается в дополнительных средствах очистки от растворенных в ней веществ (8,5 г/л, из которых 2,3 - эфирорастворимые, 2,6 мг/л - никель). Альтернативно, водная фаза может использоваться для приготовления свежей СОЖ путем соответствующей коррекции ее химического состава.

Summary

Here shown the expediency of the method of ultraflocculation and turbulent microflotation for separation of phase waste lubrication and cooling fluid. Shows regularity of aforesaid processes. Given the optimal options for this.

1. Долина Л.Ф. Сорбционные методы очистки производственных сточных вод. – Днепропетровск: ДИИТ,2000. – 84 с. 2. Ксенофонтов Б.С. Флотационная очистка сточных вод. – М.: Новые технологии,2004. – 160 с. 3. Rulyov N.N., Maes A., Korolyov V. J. Optimization of hydrodynamic treatment regime in the processes of sorption-flocculation water purification from organic contaminants// Colloids and Surfaces. – 2000. – Vol.175. - №2. – P.371-379. 4. Rulyov N.N. Hydrodynamic destructions of waste emulsions in the process of their separation through ultra-flocculation and micro-flotation//Colloids and Surfaces. – 1999. - Vol.152. - №1. – P.11-15. 5. Rulyov N.N.Ultra-flocculation: Theory, Experiment, Applications.// Particle Size Enlargement in Mineral. – Montreal: Metallurgy and Petroleum,2004.–P. 197-214. 6. Рулёв Н.Н., Лукьянова В.В. Интенсификация процесса сгущения хвостов флотации ультрафлокуляцией // Сб. материалов VIII Конгресса обогатителей стран СНГ. – 2011. – Т.1. – С.23-26. 7. Рулёв Н.Н.,

Донцова Т.А., Небеснова Т.В. Парная энергия связи частиц и размер флокул, образующихся в турбулентном потоке// Химия и технология воды. – 2005. – Т.27. - №1. – С.21-37. 8. Rulyov N.N. Application of ultra-flocculation and turbulent micro-flotation to the removal of fine contaminants from water// Colloids and Surfaces. – 1999. - Vol.151. - №2. – P.283-291. 9. Rulyov N.N. Turbulent microflotation: theory and experiment // Colloids and Surfaces. . – 2001. - Vol.192. - №1. – P.73-91.