

Л.Г. Тархов

Пермский национальный исследовательский
политехнический университет, Пермь, Россия

ПОДБОР ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ДЛЯ ФЛОТАЦИОННОЙ ОЧИСТКИ ВОДЫ, ЗАГРЯЗНЕННОЙ НЕФТЕПРОДУКТАМИ

Предъявляемые в настоящее время требования к чистоте сточных и оборотных вод предприятий предусматривают в первую очередь очистку их от нефтепродуктов, поскольку их наличие в воде может привести к гибели животных, нарушить процессы фотосинтеза, газо- и влагообмена между атмосферой и гидросферой.

Достаточно перспективным направлением очистки загрязненных вод от нефтепродуктов может выступать метод безнапорной флотации с использованием механических флотаторов и химических реагентов. Однако эффективное применение данного метода, в силу сложности химического состава содержащихся в стоках нефтепродуктов и других соединений, требует в каждом конкретном случае проведения исследований по подбору флотореагентов и условий очистки воды

Целью данных исследований являлся поиск оптимальных условий для очистки от нефтепродуктов сточных вод ООО «ЛУКОЙЛ-Пермнефтеоргсинтез» с использованием различных флотореагентов.

Эксперименты проводили на лабораторных флотационных установках с диспергированием воздуха через пористую пластину и с диспергированием воздуха импеллером. В качестве сточной воды в ходе работы использовали модельные смеси воды и нефтепродуктов, а также реальные сточные воды ООО «ЛУКОЙЛ-Пермнефтеоргсинтез».

Содержание нефтепродуктов анализировали колориметрическим и экстракционным методами.

Проведенные исследования позволили определить оптимальные условия очистки воды от нефтепродуктов методом флотации с использованием различных флотореагентов, а также их оптимальную концентрацию и оценить эффективность очистки. Наибольшую эффективность при очистке нефтесодержащих модельных смесей продемонстрировал реагент «Флопам» при концентрации 4 мг/л и слабокислой среде ($pH = 5,5$). Испытания дан-

ного реагента при очистке флотацией реальных сточных вод ООО «ЛУКОЙЛ-Пермнефтеоргсинтез» подтвердили его высокую эффективность.

Ключевые слова: флотация, поверхностно-активные вещества, флотореагент, сточная вода, степень очистки.

L.G. Tarkhov

Perm National Research Polytechnic University, Perm, Russian Federation

RESEARCH OF OPTIMAL PARAMETERS FOR PETROCHEMICAL CONTAMINATED WATER TREATMENT WITH FLOTATION

Sewage and recycling water purity requirements that are presently imposed primarily demand removal of petrochemical products. It is that because presence of these products can cause animal deaths, obstruction of photosynthesis, and prevent gas and liquid exchange between atmosphere and hydrosphere.

Highly promising method of contaminated waters treatment is low pressure flotation with mechanical flotation equipment and flotation reagents. But high complexity of sewage water composition do not allow to calculate optimal parameters for flotation process and require to conduct research in each case.

Purpose of these study is to find optimal flotation parameters of oil contaminated sewage waters of ООО “LUKOIL-Permnefteorgsintez” with addition of different flotation reagents.

Experiments have been conducted in laboratory flotation units with air dispersion through porous plate or impeller agitator. Researches were conducted with model blends of water and petrochemical products, and with real sewage waters of ООО “LUKOIL-Permnefteorgsintez”. Content of oil in water was determined by colorimetric and extraction techniques.

The research allowed determining optimal flotation parameters for oil contaminated water treatment using flotation reagents, to found reagents optimal concentration and to estimate purification efficiency. Highest purification efficiency was achieved with flotation reagent “Flopam” (concentration 4 mg/l) in weakly acidic medium (pH = 5,5). Tests of this reagent in case of real sewage waters of ООО “LUKOIL-Permnefteorgsintez” treatment confirmed it’s high efficiency.

Keywords: flotation, surfactant, flotation reagent, sewage water, purification efficiency.

Предъявляемые в настоящее время требования к чистоте сточных и оборотных вод предприятий предусматривают в первую очередь очистку их от нефтепродуктов, поскольку их наличие в воде приводит к гибели оплодотворенной икры, нарушает процессы фотосинтеза, газо- и влагообмена между атмосферой и гидросферой.

Достаточно перспективным направлением очистки загрязненных вод от нефтепродуктов может выступать метод безнапорной флотации с использованием механических флотаторов и химических реагентов. Однако эффективное применение данного метода, в силу сложности химического состава содержащихся в стоках нефтепродуктов и других соединений, требует в каждом конкретном случае выполнения исследований по подбору флотореагентов и условий очистки воды [1].

Целью данных исследований являлся поиск оптимальных условий для очистки от нефтепродуктов сточных вод ООО «ЛУКОЙЛ-Пермнефтеоргсинтез» на установке WEMCO.

Содержание нефтепродуктов в очищаемой воде, как правило, колеблется от 50 до 70 мг/л. Учитывая характер загрязнений и количество образующихся сточных вод (свыше 60 000 м³/сут), отметим, что использование высокопроизводительного флотационного метода очистки для удаления нефтепродуктов наиболее предпочтительно. Большое значение для флотационного процесса имеет образование пузырьков определенной величины и их стабилизация, а также гидрофобизация глобул нефтепродуктов. Последнее достигается путем ввода в жидкость флотореагентов-собирателей [2].

Поставленная задача предполагает проведение исследований влияния флотореагентов различной природы на эффективность флотационной очистки сточных вод от нефтяных загрязнений и последующую оптимизацию процесса флотационного извлечения по таким параметрам, как концентрация флотореагентов, значение рН среды и время флотации.

В ходе экспериментов был выполнен подбор наиболее эффективных реагентов, позволяющих удалять нефтепродукты из сточных вод в процессе безнапорной флотации.

Флотационную очистку моделировали двумя различными методами.

Первым методом была флотация на лабораторной установке с диспергированием воздуха через пористую пластину. Установка представляла собой стеклянную колонку высотой 0,3 м и диаметром 0,03 м.

Дном колонки служила пористая пластина (диаметр пор 40 мкм) через которую подавался воздух с расходом 10–12 л/ч (поддерживался с помощью крана и ротаметра). Отбор проб на анализ осуществлялся через патрубков в нижней части стеклянной колонки.

Вторая методика включала использование флотационной установки с диспергированием воздуха импеллером (рисунок), представлявшей собой флотокамеру объемом $1,3 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$. Импеллер 1 располагался на нижнем конце вала, заключенного в трубу, через которую засасывался воздух. Вал с импеллером приводился во вращение электродвигателем 2. Отделившиеся от воды механические примеси собирались в верхней части флотокамеры и выводились из аппарата. Отбор воды на анализ проводили из сепарационной камеры 3.

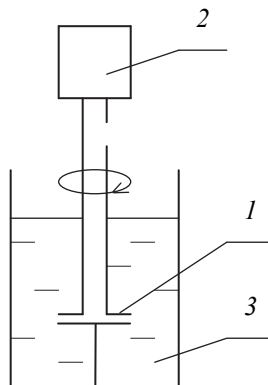


Рис. Лабораторная флотационная установка с диспергированием воздуха импеллером: 1 – импеллер; 2 – электродвигатель; 3 – сепарационная камера

Эффективность очистки воды контролировали путем сравнения оптической плотности исходной и очищенной воды на фотоколориметре КФК-2МП в кювете объемом 50 см^3 или путем количественного определения содержания нефтепродуктов методом экстракции хлороформом.

Экстракционный метод заключался в извлечении углеводородов из воды смешением с хлороформом. Затем выделенные из воды нефтепродукты, после удаления хлороформа, растворяли в н-гексане и пропускали через колонку с оксидом алюминия для отделения от полярных соединений и других веществ. Количественное определение нефтепродуктов проводилось весовым методом.

В качестве флотореагентов использовались поверхностно-активные вещества марок «Флопам» и Zetag.

Первоначально испытания флотореагентов и подбор оптимальных условий процесса проводили с использованием первой методики флотации, анализ содержания нефтепродуктов в воде осуществлялся по оптической плотности. Очистке подвергалась модельная смесь,

представлявшая собой смесь воды и нефтепродуктов с очистных сооружений с концентрацией углеводородов 70 мг/л. Первоначально принятая концентрация флотореагентов составляла 4 мг/л.

Результаты экспериментов по выявлению зависимости степени очистки модельной смеси от расхода воздуха, подаваемого на флотацию, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Влияние расхода воздуха на степень очистки модельной смеси
(продолжительность флотации 20 мин)

Расход воздуха на флотацию, л/ч	Степень очистки, % при использовании флотореагента	
	«Флопам»	ZETAG
2	40,4	35,6
4	50,1	46,3
6	57,3	50,1
10	64,2	55,5
14	61,3	45,3
20	81,3	70,1
30	83,1	72,1

Оптимальным в данном случае является расход воздуха 20 л/ч, поскольку при дальнейшем его увеличении вплоть до 30 л/ч степень очистки возрастает незначительно.

Далее изучалось влияние времени проведения флотации на степень очистки воды (табл. 2). Из представленных данных видно, что оптимальная продолжительность проведения процесса флотации находится в интервале от 20 до 30 мин (уменьшение продолжительности менее 20 мин приводит к ухудшению качества очистки, в то же время увеличение времени флотации более 30 мин не дает существенного эффекта).

Таблица 2

Влияние продолжительности флотации на степень очистки модельной смеси (расход воздуха 20 л/ч)

Продолжительность флотации, мин	Степень очистки воды, % при использовании флотореагента	
	«Флопам»	ZETAG
5	50,2	43,5
10	69,2	55,3
15	75,4	63,2
20	81,3	70,1
30	84,3	72,2
40	85,6	73,3

После определения оптимальных условий процесса безнапорной флотации была проанализирована зависимость степени очистки загрязненной воды от количества добавляемого флотореагента. Экспериментальные данные приведены в табл. 3.

Таблица 3

Влияние концентрации флотореагента на степень очистки модельной смеси (продолжительность флотации 25 мин, расход воздуха 20 л/ч, кислотность среды pH = 6,5)

Наименование флотореагента	Концентрация флотореагента, мг/л	Оптическая плотность		Степень очистки, %
		начальная	конечная	
ZETAG	0,5	0,530	0,370	30,2
	1,0		0,365	31,1
	1,5		0,350	33,9
	2,0		0,309	41,7
	3,0		0,310	41,7
	4,0		0,290	45,3
	5,0		0,270	49,0
	6,0		0,260	51,1
	8,0		0,248	53,2
	10,0		0,210	60,0
	12,0		0,190	65,0
	14,0		0,190	65,0
	«Флопам»		0,5	0,470
1,0		0,300	36,2	
1,5		0,290	35,4	
2,0		0,266	43,4	
3,0		0,242	47,9	
4,0		0,204	61,3	
5,0		0,153	72,1	
6,0		0,050	89,1	
8,0		0,048	90,0	
10,0		0,050	89,1	
12,0		0,150	71,1	
14,0		0,155	67,0	

Анализ полученных данных позволяет сделать вывод, что наибольшим эффектом очистки обладает «Флопам», поскольку при концентрации данного флотореагента 8 мг/л степень очистки достигает 90 %, в то время как максимальная степень очистки при использовании флотореагента ZETAG составляет порядка 65 % при его оптимальной концентрации 12 мг/л. Степень очистки без использования флотореагентов не превышает 25 %.

Следующим этапом было изучение влияния кислотности среды на степень очистки воды. Кислотность варьировалась в пределах от рН = 5 (кислотность исходной модельной смеси) до рН = 9 путем подщелачивания раствора аммиачной водой.

Из полученных данных (табл. 4) видно, что оптимальной кислотностью при использовании флотореагента «Флопам» является рН = 5,5 (кислая среда), тогда как для реагента ZETAG – рН = 7,5 (щелочная среда).

Таблица 4

Влияние кислотности среды на степень очистки модельной смеси методом флотации в присутствии флотореагентов «Флопам» и ZETAG (продолжительность флотации 25 мин)

Наименование флотореагента	Концентрация флотореагента, мг/л	рН среды	Оптическая плотность		Степень очистки, %
			начальная	конечная	
«Флопам»	8	5,0	0,470	0,120	75,1
		5,5		0,028	94,1
		6,0		0,040	91,4
		6,5		0,050	89,1
		7,0		0,120	75,1
		7,5		0,130	72,3
		8,0		0,150	71,1
		8,5		0,150	71,1
		9,0		0,170	64,0
ZETAG	12	5,0	0,530	0,310	41,2
		5,5		0,290	45,5
		6,0		0,270	49,0
		6,5		0,190	65,0
		7,0		0,180	66,1
		7,5		0,160	69,1
		8,0		0,180	66,1
		8,5		0,195	64,8
		9,0		0,210	60,0

После оценки оптимальных параметров флотации дальнейшие эксперименты по определению степени очистки воды от нефтепродуктов вели с использованием экстрактивного метода анализа на нефтепродукты.

Результаты определения зависимости между степенью очистки модельной смеси и концентрацией флотореагента при оптимальных условиях флотации представлены в табл. 5.

Таблица 5

Влияние концентрации флотореагента на степень очистки модельной смеси методом флотации при оптимальных параметрах процесса

Наименование флотореагента и условия флотации	Концентрация флотореагента, мг/л	Содержание нефтепродуктов в воде, мг/л		Степень очистки, %
		начальное	после флотации	
Флотореагент «Флопам». Продолжительность флотации 25 мин. Расход воздуха 20 л/ч. Кислотность среды pH = 5,5	2	60*	40	33,3
	4		4	93,3
	6		6	90,0
	8		8	86,7
	10		8	86,7
Флотореагент ZETAG. Продолжительность флотации 25 мин. Расход воздуха 20 л/ч. Кислотность среды pH = 7,5	2	70	35	50,0
	4		27	61,4
	6		23	67,1
	8		22	68,6
	10		20	71,4
	12		24	65,7
	14		26	62,9

* Использована модельная смесь с содержанием нефтепродуктов 60 мг/л.

Таким образом, при использовании в качестве метода определения нефтепродуктов экстракции оптимальной по степени очистки концентрацией реагента «Флопам» является 4 мг/л, а реагента ZETAG – 10 мг/л.

Различие оптимальных концентраций флотореагентов, определенных по двум разным методам, связано в первую очередь с тем, что колориметрия в данном случае позволяет только оценить степень очистки от нефтепродуктов в ходе процесса флотации. Истинную же эффективность очистки (особенно при малых концентрациях нефтепродуктов) можно определить только методом экстракции.

Для определения эффективности очистки флотацией реальных сточных вод ООО «ЛУКОЙЛ-Пермнефтеоргсинтез» (содержание нефтепродуктов – 40 мг/л) использовалась лабораторная флотационная установка с диспергированием воздуха импеллером. Результаты анализов приведены в табл. 6.

Данные табл. 6 свидетельствуют о том, что при очистке реальных сточных вод с использованием флотореагента «Флопам» эффективность очистки существенно ниже для модельных смесей, что, по видимому, объясняется адсорбцией реагента на взвешенных частицах.

Таблица 6

Влияние концентрации флотореагентов на степень очистки реальных сточных вод на лабораторной флотационной установке с диспергированием воздуха импеллером

Наименование флотореагента и условия флотации	Концентрация флотореагента, мг/л	Содержание нефтепродуктов в воде, мг/л		Степень очистки, %
		начальное	после флотации	
Флотореагент «Флопам».	4	40	7	82,5
Продолжительность флотации 25 мин.	6		10	75,0
Кислотность среды pH = 5,5	8		10	75,0
Флотореагент ZETAG.	6	40	20	50,0
Продолжительность флотации 25 мин.	10		12	70,0
Кислотность среды pH = 7,5	14		16	60,0

Таким образом, проведенные исследования позволили определить оптимальные условия очистки воды от нефтепродуктов методом флотации с использованием различных флотореагентов, что дало возможность найти их оптимальную концентрацию и оценить эффективность очистки. Наибольшую эффективность при очистке нефтесодержащих модельных смесей продемонстрировал реагент «Флопам» в концентрации 4 мг/л и слабокислой среде (pH = 5,5). Испытания данного реагента при очистке флотацией реальных сточных вод ООО «ЛУКОЙЛ-Пермнефтеоргсинтез» подтвердили его высокую эффективность.

Список литературы

1. Абросимов А.А. Экология переработки углеводородных систем. – М.: Химия, 2002. – 608 с.
2. Горюнов А.В. Методы очистки нефтесодержащих сточных вод // Нефтяная и газовая промышленность. Сер. Нефтепромысловое дело. – 1992. – № 5. – С. 17–22.
3. Исследование влияния различных флотореагентов на степень очистки оборотной воды ООО «Пермнефтеоргсинтез» методом флотации / Н.Н. Старкова, С.Е. Уханов, В.Г. Рябов, М.А. Первеева // Проблемы и перспективы развития химической промышленности на Западном Урале: сб. науч. тр. / Перм. гос. техн. ун-т. – Пермь, 2005. – С. 239–244.
4. Устойчивость эмульсий нефти в воде, очистка промышленных сточных вод / И.М. Кувшинников, Е.В. Черепанова, А.И. Яковлев, Е.Н. Егорова // Химическая промышленность. – 1998. – № 3. – С. 139–145.

5. Dumbleton B. Removing oil from troubled waters // *Water and waste treatment (GB)*. – 1996. – Vol. 39, № 6. – P. 53–54.

References

1. Abrosimov A.A. *Ekologiya pererabotki uglevodorodnyh system* [Ecology of hydrocarbon systems processing]. Moscow: Khimiya, 2002, 608 p.

2. Goriunov A.V. *Metody ochistki neftesoderzhashchih stochtyh vod* [Oil contaminated sewage water treatment methods]. *Neftyanaya i gazovaya promyshlennost'*. *Seriya Neftpromyslovoe delo*, 1992, no. 5, pp. 17–22.

3. Starkova N.N., Ukhanov S.E., Ryabov V.G., Perveeva M.A. *Issledovanie vliyaniya razlichnyh flotoreagentov na stepen' ochistki oborotnoi vody JSC "Permnefteorgsintez" metodom flotatsii* [Study of influence of different flotation reagents on purification efficiency of recycling water of JSC "Permnefteorgsintez" treatment with flotation]. *Sbornik nauchnykh trudov "Problemy i perspektivy razvitiya khimicheskoi promyshlennosti na zapadnom Urale"*. Perm: Permskii gosudarstvennyi tekhnicheskii universitet, 2005, pp. 239–244.

4. Kuvshinnikov I.M., Cherepanova E.V., Yakovlev A.I., Egorova E.N. *Us-toichivost' emul'sii nefti v vode, ochistka promyshlennykh stochnykh vod* [Oil in water emulsions stability, industrial sewage waters treatment]. *Khimicheskaya promyshlennost'*, 1998, no. 3, pp. 139–145.

5. Dumbleton B. Removing oil from troubled waters. *Water and waste treatment (GB)*, 1996, vol. 39, no. 6, pp. 53–54.

Получено 15.06.2013

Об авторах

Тархов Леонид Геннадьевич (Пермь, Россия) – кандидат технических наук, доцент кафедры «Химические технологии» Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29, e-mail: tlg@pstu.ru).

About the authors

Tarkhov Leonid Gennad'evich (Perm, Russian Federation) – Ph.D. of Technical Sciences, Associate Professor, Department of Chemical technology, Perm National Research Polytechnic University (Komsomolsky av., 29, Perm, 614990, Russian Federation; e-mail: tlg@pstu.ru).