Ю.С. Райзер, В.Н. Зенцов, В.А. Мартяшева (Уфимский государственный нефтяной технический университет, г. Уфа, Российская Федерация)

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ФЛОТАЦИОННОЙ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ ДИСПЕРГИРОВАННОЙ НЕФТИ

Julia S. Rayzer, Vyacheslav N. Zentsov,
Valentina A. Martyasheva (Ufa State Petroleum Technological University,
Ufa, Russian Federation)

IMPROVING THE EFFICIENCY OF FLOTATION WATER PURIFICATION FROM DISPERSED OIL

Введение

Флотационная очистка воды от диспергированной нефти заключается в захвате глобул нефти пузырьками газа и транспорте их на поверхность воды в пенный слой. При молекулярном прилипании глобулы нефти к пузырьку газа происходит уменьшение поверхностной энергии пограничных слоев. Молекулярное прилипание определяется поверхностными эффектами, проявляющимися на трехфазной границе раздела. Поверхностные явления играют определяющую роль в процессе флотационной очистки. Эффективность очистки природных и сточных вод флотацией зависит, прежде всего, от скорости газовыделения и дисперсности газовых пузырьков.

Цели и задачи

Целью работы является изучение процесса флотационной очистки воды от диспергированной нефти методом электрообработки.

Результаты

Установлено, что скорость газовыделения линейно зависит от плотности тока.

Background

Flotation water purification from dispersed oil consists in capturing oil globules by gas bubbles and transporting them to the water surface into a foam layer. With the molecular adhesion of an oil globule to a gas bubble, the surface energy of the boundary layers decreases. Molecular adhesion is determined by surface effects at the three-phase interface. Surface phenomena play a decisive role in the flotation cleaning process. The efficiency of natural and waste water purification by flotation depends, first of all, on the rate of gas evolution and dispersion of gas bubbles.

Aims and Objectives

The aim of the work is study of the process of flotation water purification from dispersed oil by the method of electrical treatment.

Results

It was found that the rate of gas evolution linearly depends on the current density.

Установлено, что скорость барботажа не зависит от концентрации электролита в исследованном диапазоне. Определена константа скорости барботажа для водорода с электродами из меди и AZ-1K.

It was found that the bubbling rate does not depend on the electrolyte concentration in the investigated range. The rate constant of bubbling for hydrogen with copper and AZ-1K electrodes was determined.

Ключевые слова: нефтесодержащие сточные воды; электрофлотатор; напорная флотация; скорость газовыделения; анод; катод

Keywords: oily waste water; electroflotator; pressure flotation; gas evolution rate; anode; cathode

Введение

Сточные нефтесодержащие воды представляют собой дисперсную систему, в которой дисперсионной средой является вода, а дисперсной фазой - нефть, нефтепродукты и взвешенные вещества. Характерными признаками такой системы являются наличие большой поверхности раздела фаз, а также высокая устойчивость дисперсной системы. Глобулы нефти, диспергированной в воде, всплывают на поверхность под действием выталкивающей силы. Скорость всплытия частиц подчиняется закону Стокса и зависит от разности плотностей воды и нефти, динамической вязкости воды, радиуса глобул нефти.

Для решения данных задач мы предлагаем две схемы (сооружения) для очистки нефтесодержащих сточных вод.

Флотационная очистка воды от диспергированной нефти заключается в захвате глобул нефти пузырьками газа и транспорте их на поверхность воды в пенный слой. Вероятность такого захвата определяется вторым началом термодинамики, по которому в изолированной системе самопроизвольно могут протекать процессы уменьшения свободной энергии. При молекулярном прилипании глобулы нефти к пузырьку газа происходит уменьшение поверхностной энергии погра-

ничных слоев. Молекулярное прилипание определяется поверхностными эффектами, проявляющимися на трехфазной границе раздела. Поверхностные явления играют определяющую роль в процессе флотационной очистки сточных вод, однако для управления этим процессом необходимо учитывать молекулярные, гидродинамические, электростатические и гравитационные силы [1].

В практике очистки нефтесодержащих вод широкое распространение получили два метода флотации: напорный и электрохимический.

При напорной флотации происходит принудительное насыщение воды воздухом, осуществляемое сатуратором. Растворимый воздух вводится в жидкость перед сатуратором или непосредственно в него. Воздух в жидкость либо подсасывается, либо подается под давлением.

Важнейшим элементом системы газонасыщения жидкости является сатуратор. При конструировании сатуратора используются разнообразные приемы газонасыщения жидкости.

Перспективность электрохимической флотации (ЭФ) связана с образованием при электролизе воды высокодисперсных пузырьков газа, что позволяет извлекать гидрофильные частицы без применения реагентов-собирателей.

Размер пузырьков, выделяющихся в результате электролиза, зависит от условий их получения и составляет 15-200 мкм, т.е. размеры практически не отличаются от размеров пузырьков, выделяющихся из пересыщенной жидкости [2].

Особенности, присущие ЭФ, значительно расширяют область ее применения. Возможность неограниченного газонасыщения воды пузырьками высокой дисперсности позволяет использовать ЭФ для извлечения мелких частиц, а простота процесса газонасыщения обеспечивает ей существенные преимущества перед другими видами флотации:

- высокая дисперсность газовых пузырьков, сопоставимая с дисперсностью извлекаемых загрязнений;
- возможность регулирования процесса путем изменения насыщения жидкости пузырьками газа;
- возможность создания полидисперсной газовой фазы выбором конструкции электродных блоков;
- возможность одновременного извлечения примесей, имеющих различный фазово-дисперсный состав;
- высокая скорость процесса;
- экономичность;
- отсутствие перемещений деталей аппарата;
- получение химически чистого водорода, использование которого значительно увеличивает КПД аппарата;
- увеличение эффекта очистки воды за счет окислительно-восстановительных реакций на электродах;
- обеззараживающий эффект за счет образования окислителей в приэлектродной области (атомарного кислорода, хлорит-хлоратных соединений):
- экологичность процесса;
- возможность раздельной обработки воды водородом и кислородом.

Пузырьки газа, полученные электролитическим путем при ЭФ, обладают высокой адсорбционной и адгезионной способностью, поднимаясь вверх захватывают диспергированные твердые и жидкие частицы, образуя на поверхности воды устойчивую пену - фло-

тошлам. Кроме того, во время обработки на аноде и в растворе происходит деструкция растворенных органических веществ, приводящая к изменению химического состава воды и физико-химических свойств извлекаемых соединений. При исходной концентрации нефтяных загрязняющих веществ (НЗВ) в сточных водах до 1000 мг/л остаточная концентрация после электрофлотационной обработки составляет 1-10 мг/л, что, как правило, обусловлено присутствием в воде примесей, находящихся в коллоидном состоянии.

Экспериментальная программа

Управление процессом очистки воды с применением методов электрообработки можно осуществить только в том случае, когда ясна физическая сущность явлений, происходящих при электролизе воды.

Любая природная вода электропроводна, так как содержит значительное количество солей. Помимо так называемых главных ионов Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , CO_3^{2-} в ней содержатся некоторые другие ионы. Сама молекула воды диссоциирует на ионы водорода H^+ и гидроксид-ион OH^- . В кислой среде водородный ион, обладающий высокой активностью, связывается с одной молекулой воды, образуя ион гидроксония H_3O^+ . Эта реакция протекает по эстафетному механизму: подвижный ион водорода H^+ от иона гидроксония мгновенно присоединяется к новой молекуле воды, образуя ион H_3O^+ , который, в свою очередь, также нестоек и распадается с образованием нового иона гидроксония.

Все эти ионы в сточной воде находятся в беспорядочном движении. При наложении электрического поля беспорядочное движение ионов, в основном, сохраняется, но одно из направлений становится преимущественным. Причем чем выше градиент потенциала вдоль направления электрического поля, тем выше скорость движения ионов в этом поле.

Эффективность очистки природных и сточных вод флотацией зависит, прежде всего, от скорости газовыделения и дисперсности газовых пузырьков.

Скорость газовыделения определяли на лабораторной установке (рисунок 1).

Рисунок 1. Схема электрофлотатора

На рисунке 1 даны следующие обозначения:

- 1 - стакан с исследуемой водой;
- 2 - графитовый анод;
- 3 - катод из меди и АЗ-1К;
- 4 - мерная воронка с резиновой грушей;
- 5 - источник постоянного тока;
- 6 - миллиамперметр;
- 7 - вольтметр.

В качестве электролита использовали растворы хлористого натрия концентрации: 1,00 н; 0,10 н; 0,01 н [3].

Обсуждение результатов

Результаты определения скорости газовыделения пузырьками водорода, образованными на катоде из меди и АЗ-1К, приведены в таблицах 1-6 и на рисунках 2-6.

Таблица 1. Результаты определения скорости газовыделения пузырьками водорода, образованными на катоде из меди в 1 н растворе NaCl

Объем мерной воронки ($\times 10^{-6}$), м ³ .	Напряжение, В	Сила тока ($\times 10^{-3}$), А	Время, с	Скорость газовыделения, м/ч	Плотность тока ($\times 10^3$), А/м ²
0,2	6,69	51,2	26,6	27,07	51,2
0,2	8,60	61,0	23,4	30,77	61,0
0,2	10,20	61,5	24,0	30,00	61,5
0,2	14,23	86,0	17,7	40,68	86,0

Таблица 2. Результаты определения скорости газовыделения пузырьками водорода, образованными на катоде из электрода АЗ-1К в 1 н растворе NaCl

Объем мерной воронки ($\times 10^{-6}$), м ³ .	Напряжение, В	Сила тока ($\times 10^{-3}$), А	Время, с	Скорость газовыделения, м/ч	Плотность тока ($\times 10^3$), А/м ²
0,2	7,5	14	70	10,29	1,56
0,2	9,3	16	60	12,00	1,78
0,2	10,6	23	43	16,74	2,56
0,2	15,4	34	27	26,67	3,78

Рисунок 2. Скорость газовой выработки в 1 н растворе [4]

Таблица 3. Результаты определения скорости газовой выработки пузырьками водорода, образованными на катоде из меди в 0,1 н растворе NaCl

Объем мерной воронки ($\times 10^{-6}$), м ³ .	Напряжение, В	Сила тока ($\times 10^{-3}$), А	Время, с	Скорость газовой выработки, м/ч	Плотность тока ($\times 10^3$), А/м ²
0,2	5,9	11,0	141	5,11	11,0
0,2	8,6	14,5	130	5,54	14,5
0,2	9,5	16,0	63	11,43	16,0
0,2	13,5	23,0	68	10,59	23,0

Таблица 4. Результаты определения скорости газовой выработки пузырьками водорода, образованными на катоде из электрода АЗ-1К в 0,1 н растворе NaCl

Объем мерной воронки ($\times 10^{-6}$), м ³ .	Напряжение, В	Сила тока ($\times 10^{-3}$), А	Время, с	Скорость газовой выработки, м/ч	Плотность тока ($\times 10^3$), А/м ²
0,2	6,4	9,6	85	8,47	1,07
0,2	8,4	13,5	66	10,91	1,50
0,2	10,2	17,5	53	13,58	1,94
0,2	13,6	25,0	39	18,46	2,78

Рисунок 3. Скорость газовой выработки в 0,1 н растворе [5, 6]

Таблица 5. Результаты определения скорости газовой выработки пузырьками водорода, образованными на катоде из меди в 0,01 н растворе NaCl

Объем мерной воронки ($\times 10^{-6}$), м ³ .	Напряжение, В	Сила тока ($\times 10^{-3}$), А	Время, с	Скорость газовой выработки, м/ч	Плотность тока ($\times 10^3$), А/м ²
0,2	5,6	2,9	543	1,33	2,9
0,2	8,6	3,8	437	1,65	3,8
0,2	9,5	5,4	263	2,74	5,4
0,2	13,5	7,2	197	3,65	7,2

Таблица 6. Результаты определения скорости газовой выработки пузырьками водорода, образованными на катоде из электрода АЗ-1К в 0,01 н растворе NaCl

Объем мерной воронки ($\times 10^{-6}$), м ³ .	Напряжение, В	Сила тока ($\times 10^{-3}$), А	Время, с	Скорость газовой выработки, м/ч	Плотность тока ($\times 10^3$), А/м ²
0,2	5,9	2,0	390	1,85	0,22
0,2	7,6	3,0	330	2,18	0,33
0,2	8,4	3,8	238	3,03	0,42
0,2	12,0	5,0	151	4,77	0,56

Рисунок 4. Скорость газовыделения в 0,01 н растворе

Рисунок 5. Скорость газовыделения в 1 н; 0,1 н; 0,01 н растворах на катоде из меди

Рисунок 6. Скорость газовой выделения в 1 н; 0,1 н; 0,01 н растворах на электроде АЗ-1К

Выводы

Установлено, что скорость газовой выделения линейно зависит от плотности тока $q = ki$, где k - константа скорости газовой выделения, м/А·ч.

Установлено, что скорость барботаж не зависит от концентрации электролита в исследованном диапазоне. Определена константа скорости барботажа для водорода с электродами из меди и АЗ-1К.

Список литературы

1. Райзер Ю.С., Назаров М.В., Зенцов В.Н. Очистка нефтесодержащих сточных вод с применением электрофлотации // Башкирский химический журнал. 2010. Т. 17. № 2. С. 142-148.
2. Халиков Т.А., Павлова Ю.С., Зенцов В.Н. Обезвреживание и утилизация отработанных СОЖ // Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии: матер. XIX международного науч.-технич. конф. Уфа: Изд-во «Реактив», 2007. Т. 2. С. 87-92.
3. Пат. 2343121 РФ, МПК С 02 F 1/465. Электрофлотатор для очистки сточных вод / В.Н. Зен-

References

1. Raizer Yu.S., Nazarov M.V., Zentsov V.N. Ochistka neftesoderzhashchikh stochnykh vod s primeneniem elektroflotatsii [Clearing of Petrocontaining Sewage with Application of Electroflotation]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal - Bashkir Chemical Journal*, 2010, Vol. 17, No. 2, pp. 142-148. [in Russian].
2. Khalikov T.A., Pavlova Yu.S., Zentsov V.N. Obezvrezhivanie i utilizatsiya otrabotannykh SOZh [Neutralization and Disposal of Used Cutting Fluids]. *Materialy XIX mezhdunarodnoi nauchno-tekhnicheskoi konferentsii «Khimicheskie reaktivy,*

цов, М.Д. Акульшин, Ю.С. Павлова, З.А. Фатхутдинов. 2007128183/15, Заявлено 23.07.2007; Оpubл. 10.01.2009. Бюл. 1.

4. Пат. на полезную модель 95658 РФ, МПК С 02 F 1/46. Сооружение для очистки нефтесодержащих вод / В.Н. Зенцов, М.В. Назаров, Ю.С. Райзер. 2010102159/22, Заявлено 25.01.2010; Оpubл. 10.07.2010.

5. Пат. на полезную модель 95655 РФ, МПК С 02 F 1/24. Сооружение для электрохимической очистки нефтесодержащих сточных вод / В.Н. Зенцов, М.В. Назаров, Ю.С. Райзер, В.А. Фофонов. 2010102187/22, Заявлено 25.01.2010; Оpubл. 10.07.2010. Бюл. 19.

6. Павлова Ю.С., Зенцов В.Н. Проблемы снижения нефти и нефтепродуктов со сточными водами на УНПЗ в 1938-1956 гг. // Современные проблемы истории естествознания в области химии, химической технологии и нефтяного дела: матер. X международ. науч.-технич. конф. Уфа: Изд-во «Реактив», 2009. С. 73-75.

reagenty i protsessy malotonnazhnoi khimii [Materials of the XIX International Scientific and Technical Conference «Chemical Reagents, Reagents and Processes of Low-Tonnage Chemistry»]. Ufa, «Reaktiv» Publ., 2007, Vol. 2, pp. 87-92. [in Russian].

3. Zentsov V.N., Akulshin M.D., Pavlova Yu.S., Fatkhutdinov Z.A. *Elektroflotator dlya ochistki stochnykh vod* [Electroflotator for Waste Water Treatment]. Patent RF, No. 2343121, 2009. [in Russian].

4. Zentsov V.N., Nazarov M.V., Raizer Yu.S. *Sooruzhenie dlya ochistki neftesoderzhashchikh vod* [Oily Water Treatment Facility]. Utility Model Patent RF, No. 95658, 2010. [in Russian].

5. Zentsov V.N., Nazarov M.V., Raizer Yu.S., Fofonov V.A. *Sooruzhenie dlya elektrokhimicheskoi ochistki neftesoderzhashchikh stochnykh vod* [Facility for Electrochemical Treatment of Oily Wastewater]. Utility Model Patent RF, No. 95655, 2010. [in Russian].

6. Pavlova Yu.S., Zentsov V.N. Problemy snizheniya nefi i nefteproduktov so stochnymi vodami na UNPZ v 1938-1956 gg. [Problems of Reducing Oil and Oil Products with Wastewater at the Ufa Refinery in 1938-1956]. *Materialy X mezhdunarodnoi nauchno-tekhnicheskoi konferentsii «Sovremennye problemy istorii estestvoznaniya v oblasti khimii, khimicheskoi tekhnologii i nefyanogo dela»* [Materials of the X International Scientific and Technical Conference «Modern Problems of the History of Natural Science in the Field of Chemistry, Chemical Technology and Petroleum Business»]. Ufa, «Reaktiv» Publ., 2009, pp. 73-75. [in Russian].

Авторы

• Райзер Юлия Сергеевна, канд. техн. наук
Уфимский государственный нефтяной
технический университет
Доцент кафедры «Водоснабжение
и водоотведение»
Российская Федерация, 450080, г. Уфа,
ул. Менделеева, 195
e-mail: julia-2706@mail.ru

• Зенцов Вячеслав Николаевич, д-р техн. наук,
профессор
Уфимский государственный нефтяной
технический университет
Профессор кафедры «Водоснабжение
и водоотведение»
Российская Федерация, 450080, г. Уфа,
ул. Менделеева, 195
e-mail: ugntu-vv@mail.ru

The Authors

• Rayzer Julia S., Candidate of Engineering Sciences
Ufa State Petroleum Technological University
Assistant Professor of Water Supply and Drainage
Department
195, Mendeleev str., Ufa, 450080,
Russian Federation
e-mail: julia-2706@mail.ru

• Zentsov Vyacheslav N., Doctor of Engineering
Sciences, Professor
Ufa State Petroleum Technological University
Professor of Water Supply and Drainage Department
195, Mendeleev str., Ufa, 450080,
Russian Federation
e-mail: ugntu-vv@mail.ru

• Мартяшева Валентина Анатольевна, канд. техн. наук
Уфимский государственный нефтяной
технический университет
Доцент кафедры «Водоснабжение
и водоотведение»
Российская Федерация, 450080, г. Уфа,
ул. Менделеева, 195
e-mail: martyashova@mail.ru

• Martyasheva Valentina A., Candidate
of Engineering Sciences
Ufa State Petroleum Technological University
Assistant Professor of Water Supply and Drainage
Department
195, Mendeleev str., Ufa, 450080,
Russian Federation
e-mail: martyashova@mail.ru