

Н.Н. Рулёв

**НОВЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ В РАЗВИТИИ ТЕХНОЛОГИИ
ОЧИСТКИ ПРИРОДНОЙ ВОДЫ ОТ ТОНКОДИСПЕРСНЫХ
ЛИОФИЛЬНЫХ ПРИМЕСЕЙ ФЛОКУЛЯЦИЕЙ И
ФЛОТАЦИЕЙ**

Исходя из анализа последних достижений в области водоочистки показано, что флокуляция и флотация представляют собой мощные методы сепарации суспензий и очистки воды. За последние три десятилетия эти методы приобрели надежную научную базу, созданную учеными из многих областей знаний, включая: коллоидную химию, физико-химию поверхности, физико-химическую гидродинамику, физику и химию капиллярных явлений, поверхностных сил и устойчивости коллоидов. В результате получили объяснение многие эффекты флотации и флокуляции, которые до сих пор были непонятны или труднообъяснимы. Благодаря развитию знаний на пограничных участках научных дисциплин удалось создать прочную основу для развития новых высокоэффективных технологий водоочистки, получивших название ультрафлокуляции и турбулентной микрофлотации.

Разработка высокоэффективных методов очистки природной воды от тонкодисперсных лиофильных примесей представляет собой серьезную проблему, от решения которой, без преувеличения, зависит будущее человечества. Уже сейчас многие развитые страны испытывают дефицит в пригодной для питья природной воде, что обусловлено техногенным загрязнением ее источников, сокращением ледниковых запасов, проникновением в естественные подземные резервуары опасных загрязняющих веществ (тяжелые металлы, радионуклиды, искусственные органические соединения и др.). Не секрет, что одним из наиболее распространенных источников загрязнения природной воды в развитых странах является сельскохозяйственная деятельность, в результате которой в реки и озера попадает огромное количество химикатов, способствующих росту микроорганизмов, продукты жизнедеятельности домашних животных и остатки первичной переработки продукции сельского хозяйства. При этом количество органических загрязняющих веществ, содержащихся в природной воде в местах водозабора, за последние три десятилетия выросло в несколько раз. Таким образом, на станциях водоподготовки возникает проблема не только в удалении коллоидно-дисперсных примесей (в основном гумино-

вых кислот), как это было прежде, но и в извлечении огромного количества микроорганизмов, концентрация которых может достигать (в зависимости от времени года) до нескольких граммов в 1 дм³. Поскольку в процессе обработки природная вода подвергается воздействию таких мощных окислителей, как хлор и озон, наличие в ней большого количества микроорганизмов (например, водорослей) может повлечь образование опасных соединений, не удаляемых обычными методами, используемыми в системе водоподготовки. В этой связи возникает необходимость в ведении в традиционную схему обработки природной воды (хлорирование – коагуляция – седиментация – фильтрация – озонирование) дополнительных этапов, обеспечивающих удаление основной массы микроорганизмов и продуктов их жизнедеятельности. С этой целью представляется перспективным использование в системе водоподготовки последних достижений в области флокуляции и флотации, которые будут рассмотрены далее.

Флотация в процессах водоочистки

Флотация как метод обогащения минерального сырья и угля используется более 100 лет и более 50 лет – для очистки промышленных сточных вод [1]. В последние десятилетия ведутся интенсивные исследования по использованию флотации в системе подготовки питьевой воды [2]. Основное преимущество флотации перед седиментацией и фильтрацией состоит в том, что она может обеспечить эффективное удаление из воды тонкодисперсных взвешенных веществ за счет придания им высокой плавучести с помощью пузырьков газа. При этом образующаяся пена, содержащая извлеченные из воды примеси, не требует особой обработки, как, например, фильтрующая загрузка песчаного фильтра. Кроме того, флотационное оборудование намного компактнее, чем горизонтальные осветлители, и не требует столь больших капитальных вложений. Однако есть ряд особенностей в свойствах и условиях обработки природной воды питьевого назначения, которые накладывают определенные ограничения на ее очистку флотацией. Прежде всего, размер частиц, взвешенных в природной воде, а также их удельный вес настолько малы, что эффективность их захвата всплывающим пузырьком газа (E) оказывается очень низкой. Кроме того, объемная концентрация взвешенных в природной воде частиц относительно мала, что также снижает вероятность их захвата всплывающим пузырьком и, следовательно, скорость сепарационного процесса в целом. Кроме того, поскольку обрабатываемая вода имеет питьевое назначение, то возникают серьезные ограничения на состав и концентрации веществ, которые можно использовать для придания взвешенным частицам способности достаточно прочно прилипать к поверхности пузырька. Поскольку эффективность захвата взвешенных в воде мелких безынерционных частиц всплывающим пузырьком газа определяется соотношением [3, 4]

$$E \propto \frac{d_p^{3/2}}{d_b^2}, \quad (1)$$

где d_p и d_b – соответственно размеры частиц и пузырьков, то отсюда следует, что для повышения эффективности флотационного процесса размер пузырьков необходимо уменьшать, приближая его к размеру флотируемых частиц. Другое важное обстоятельство, которое ограничивает максимальный размер пузырьков, пригодных для водоочистки, состоит в очень слабой силе сцепления пузырьков с частицами загрязняющих веществ или агрегатами частиц, сформированных в процессе коагуляции или флокуляции (см. далее).

Методы получения микропузырьков. В настоящее время известны несколько методов получения пузырьков, пригодных для флотации микроскопических частиц [5]. Один, наиболее простой из них, основан на электролитическом разложении части обрабатываемой воды на газообразный кислород и водород. Этот метод получил достаточно широкое распространение в системах флотационной (электрофлотационной) очистки промышленных сточных вод от ионов тяжелых металлов, поскольку при использовании растворимых анодов он позволяет также электрохимически переводить в нерастворимую форму и флотировать ионы многих металлов, включая шестивалентный хром.

Второй метод получения микропузырьков состоит в предварительном насыщении воды при повышенном давлении воздухом, который после сброса давления выделяется в виде очень мелких флотационно-активных пузырьков. Этот метод (так называемая "напорная флотация") широко используется при очистке промышленных сточных вод от тонкодисперсных нефтепродуктов, органических загрязняющих веществ и тяжелых металлов.

Известен также метод получения микропузырьков путем дробления воздуха в эжекторе.

Наконец, в последнее время рассматривается метод получения микропузырьков путем механического диспергирования газа в концентрированном растворе ПАВ [6].

Напорная флотация. На рис. 1 представлена схема установки для очистки воды от тонкодисперсных загрязняющих веществ методом напорной флотации [7].

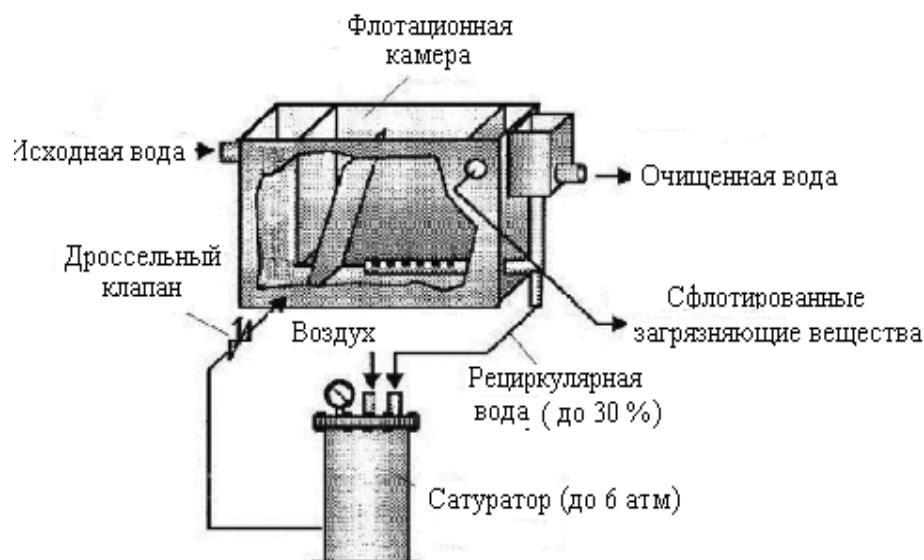


Рис. 1. Установка для очистки воды напорной флотацией

С выхода установки часть очищенной воды (до 30%) подается в сатуратор, где она насыщается растворенным воздухом под давлением до 6 атм. После этого вода подается во флотационную камеру через дроссельный клапан, где она смешивается с очищаемой водой. В результате резкого сброса давления газ, перед этим растворенный в рециркулярной воде, выделяется в виде пузырьков размером < 100 мкм. На рис. 2 показаны газоводяная эмульсия, образующаяся на выходе из дроссельного клапана, а также микрофотография полученных таким способом пузырьков [7].

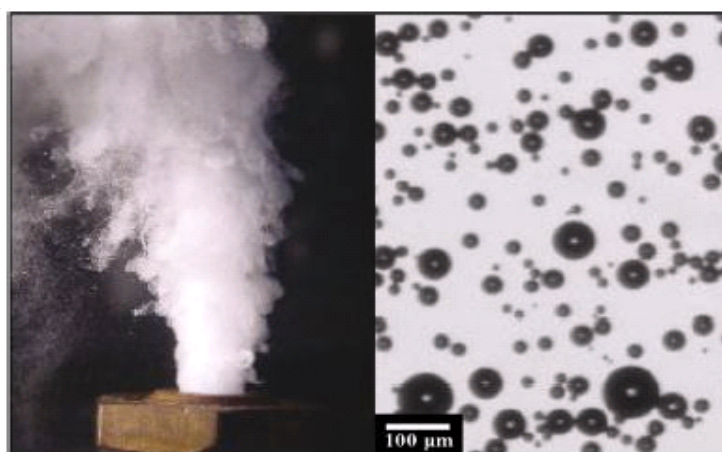


Рис. 2. Микропузырьки, формируемые путем дросселирования давления в струе воды, насыщенной растворимым воздухом [7]

Основным преимуществом напорной флотации является то, что формирование микропузырьков не связано с обязательным использованием ПАВ, которые нежелательны, например, при очистке питьевой воды. Кроме того, как показано на рис. 3, пузырьки могут образовываться непосредственно на частицах загрязняющих веществ, как на центрах фазообразования в пересыщенной газом жидкости. Последнее делает необязательным использование специальных флотореагентов-коллекторов, что также очень важно при водоочистке. Недостатком напорной флотации является то, что через сатуратор приходится пропускать почти треть очищаемой воды. Кроме того, из-за плохой растворимости воздуха в воде концентрация газовой фазы во флотационной камере составляет всего 1 – 2%, что зачастую недостаточно для достижения высокой степени извлечения загрязняющих веществ.

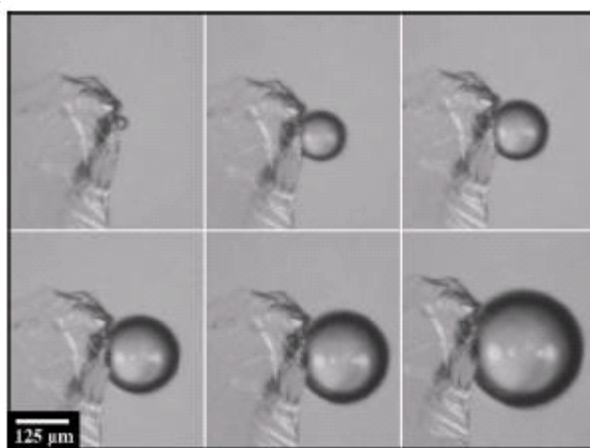


Рис. 3. Зарождение и фазы роста микропузырька на частице кварца при напорной флотации [7]

Эжекторная и кавитационная флотация. Эжекторная флотация представляет собой один из наиболее распространенных методов очистки воды от загрязняющих веществ, при котором пузырьки газа получают путем дробления воздуха, засасываемого из атмосферы, в сопле Вентури. В отличие от напорной флотации, при таком методе получения пузырьков требуется использование вспенивателя, но и в этом случае пузырьки оказываются в несколько раз больше, чем при напорной флотации, и составляют 100 – 600 мкм в диаметре. На рис. 4 представлена технологическая схема очистки воды во флотационной колонне, где в качестве генератора пузырьков используется сопло Вентури [8]. При этом очищаемая вода подается в верхнюю часть колонны, а очищенная вода выходит из ее нижней части. С помощью рециркулярного насоса часть очищенной воды из нижней час-

ти колонны пропускается через эжектор Вентури, в который также всасывается и дробится на пузырьки атмосферный воздух.

Иногда, для лучшего дробления пузырьков, на пути струи, выходящей из сопла, расположенного внутри трубы Вентури, располагают кавитационные препятствия в виде пластин или других плохообтекаемых тел, как это показано на рис. 5 [9]. Такой прием позволяет получать пузырьки в диапазоне 100 – 300 мкм.

Одним из существенных недостатков эжекторной и кавитационной флотации является то, что, помимо относительно большого размера пузырьков, необходимо использование вспенивателя, который добавляют в рециркулярную воду (рис. 4) перед ее подачей в эжектор или кавитатор. Кроме того, кавитационные пластины очень подвержены износу и достаточно дорогостоящие.

Вместе указанные способы флотации позволяют относительно просто получать сравнительно мелкие пузырьки в любых количествах, что делает эжекторную и кавитационную флотацию привлекательной с практической точки зрения.

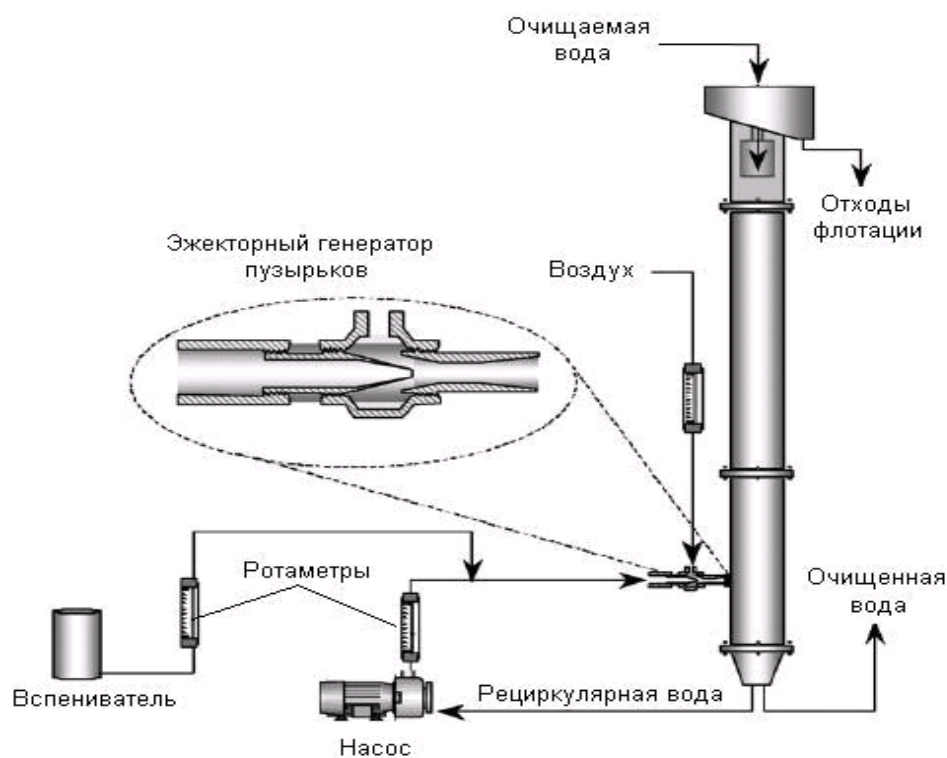


Рис. 4. Схема очистки воды во флотационной колонне с эжекторным генератором пузырьков [8]

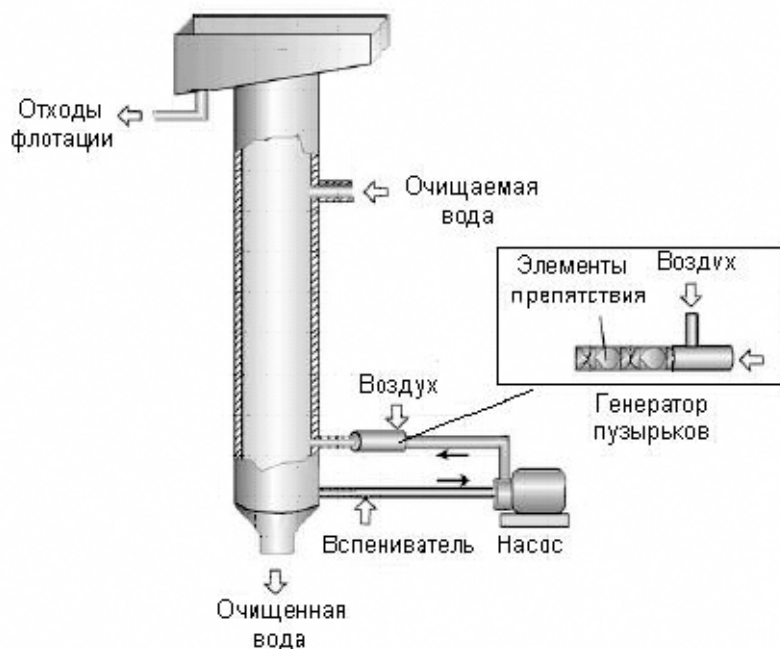


Рис. 5. Схема очистки воды во флотационной колонне с эжекторным генератором пузырьков и кавитационными пластинами [9]

Электрофлотация. Получение микропузырьков газа размером < 100 мкм путем электролитического разложения воды на кислород и водород представляется наиболее простым и удобным. Этот метод не требует напорного оборудования (насосов, сатураторов, дросселей и др.), прост в осуществлении и управлении. Особенно он удобен при лабораторных исследованиях процесса микрофлотации. На рис. 6 представлена схема электрофлотационной установки [5], состоящей из электролизной камеры и камеры разделения фаз. Очищаемая вода, проходя через электролизную камеру, в которой расположены электроды, насыщается образующимися на них микропузырьками газа, которые, перемешиваясь с частицами взвеси, образуют флотоагрегаты, отделяемые от воды седиментацией в камере сепарации. При этом могут быть использованы электролизеры как с растворимыми, так и с нерастворимыми анодами. В первом случае, помимо микропузырьков, в очищаемую воду поступают также частицы гидроксидов металлов, входящих в состав сплава, из которого выполнен анод, обладающие высокой коагуляционной способностью, что делает процесс флотации особенно эффективным.

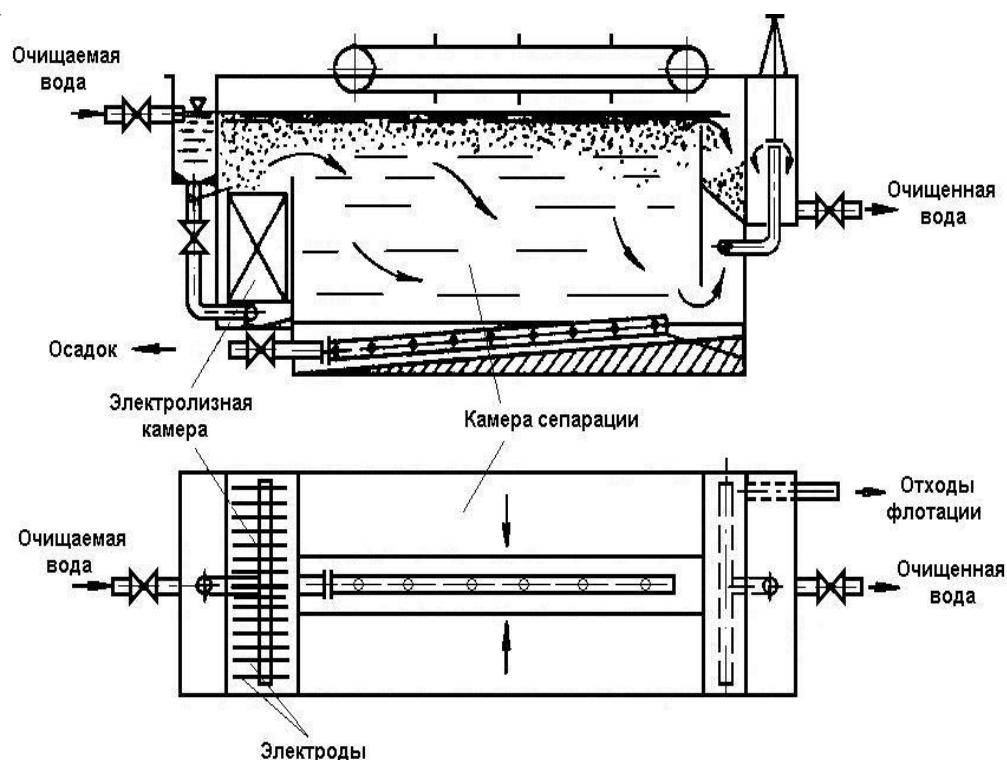


Рис. 6. Электрофлотационная установка для водоочистки

Необходимо отметить, что большим недостатком электрофлотации является выделение взрывоопасного электролизного газа, что существенно ограничивает масштабы ее использования в закрытых помещениях. Кроме того, нерастворимые электроды довольно дорогостоящие и подвержены эрозии при повышенных температурах среды ($> 25\text{ }^{\circ}\text{C}$) и плотностях тока ($> 30\text{ mA/cm}^2$).

Нанофлотация. В настоящее время известен новый метод генерирования супермелких пузырьков – так называемая коллоидно-дисперсная пена (КДП), получаемая путем механического диспергирования газа в концентрированном растворе ПАВ [7]. Этот метод позволяет получать 66%-ную эмульсию газа в воде, размер пузырьков которой составляет $< 50\text{ }\mu\text{m}$. Пузырьки настолько малы, что способны эффективно флотировать даже молекулы компонентов протеина, входящих в состав молочной сыворотки, т.е. открываются возможности развития технологии извлечения из воды флотацией наноразмерных объектов.

На рис. 7 представлена установка для получения КДП [9], основным элементом которой является диск, вращающийся между вертикальными пластинами, погруженными в раствор ПАВ. В [10] показано, что, сме-

шивая полученную таким образом КДП с молочной сывороткой, удается перевести в пенный концентрат до 90% протеина.

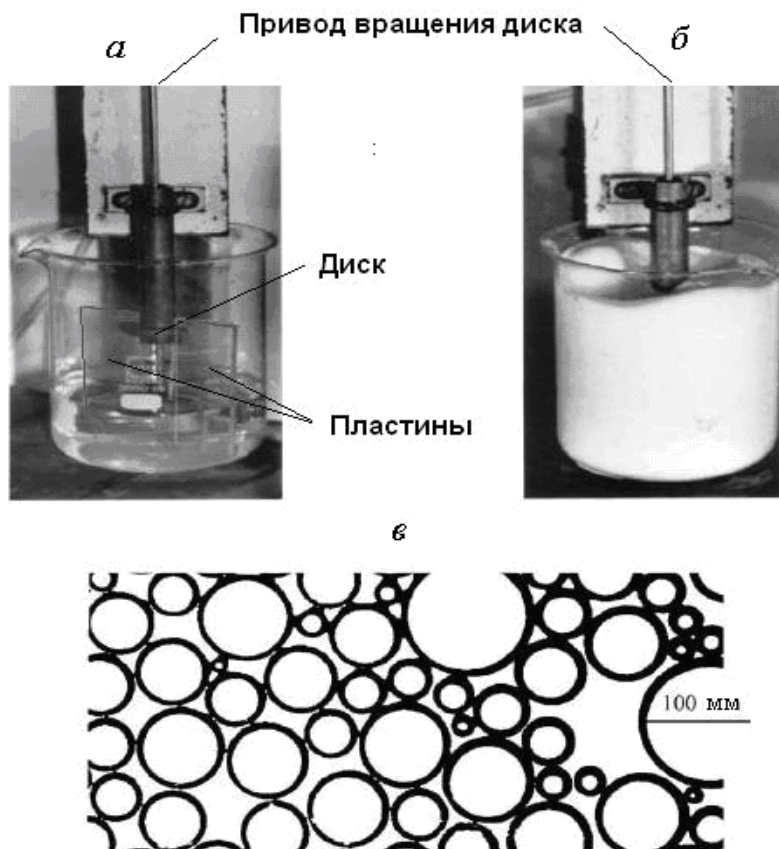


Рис. 7. Установка для получения коллоидно-дисперсной пены: а – раствор ПАВ до начала вращения диска; б – пена, образующаяся в процессе вращения диска; в – микрофотография газовых пузырьков в пене

Флокуляция в процессах водоочистки

Флокуляция является одним из наиболее распространенных технологических процессов, без которого немислима сепарация больших объемов суспензий. 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 и фильтрацией. Не исключение составляет и флотация. Как следует из (1), эффективность захвата час-

тиц всплывающим пузырьком $E \propto d_p^{3/2}$, т.е. увеличивая размер флотируемых объектов за счет их объединения в агрегаты путем флокуляции, можно существенно повысить скорость процесса, что повсеместно используется на практике.

Парная энергия связи частиц и прочность флокул. 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, что особенно важно при обработке разбавленных суспензий [11, 12]. С другой стороны, очевидно, что с ростом градиента скорости среды повышаются действующие на флокулы вязкие напряжения, стремящиеся их разорвать на более мелкие фрагменты [13 – 15]. В [16] было показано, что максимальный размер флокул $[d_F]_{\max}$ определяется силой сцепления (или парной энергией связи) частиц во флокуле и осредненным градиентом скорости среды. При этом, согласно [16], справедливо выражение

$$[d_F]_{\max} = \frac{6U(1-p)^{2/3}}{\pi^2 G \eta d_p^2}, \quad (2)$$

где d_p – исходный размер частиц; p – пористость флокул; η – динамическая вязкость среды; U – парная энергия связи частиц; G – осредненный градиент скорости среды.

Таким образом, понятно, что чем больше парная энергия связи частиц, тем более мощная (с большими градиентами скорости среды G) гидродинамическая обработка суспензии может быть использована с целью ускорения флокуляции и получения флокул требуемых размеров и плотности.

Основываясь на многочисленных экспериментальных данных [17 – 21], можно утверждать, что ортокинетическая флокуляция протекает в три основных этапа: объединение исходных частиц в первичные относительно мелкие агрегаты; формирование из первичных агрегатов более крупных флокул; уплотнение флокул за счет перераспределения отдельных частиц и первичных агрегатов в них под действием вязких напряжений, действующих со стороны дисперсионной среды. Из самых общих теоретических соображений, а также из практических и экспериментальных наблюдений [22 – 26] следует, что для достижения наилучших результатов каждый из перечисленных этапов следует проводить при различных интенсивностях гидродинамической обработки, т.е. при неодинаковых значениях осредненного градиента скорости среды.

Для оценки этих значений необходимо знать силу сцепления или парную энергию связи частиц во флокуле. Однако прямое измерение этих величин очень затруднительно и имеет ограниченные возможности по типу флокулируемых частиц. Кроме того, такие эксперименты обычно проводят в условиях равновесной адсорбции флокулянта, что не совсем соответствует реальным условиям флокуляции. При этом значительный интерес представляет способ измерения парной энергии связи частиц, который основан на соответствующей теоретической интерпретации экспериментально измеренной зависимости максимального размера флокул от величины диссипации механической энергии в процессе гидродинамической обработки суспензии в изотропном и однородном турбулентном потоке [16]. Результаты таких измерений показаны в таблице, откуда видно, что парная энергия связи частиц может меняться в широких пределах, в зависимости от вида и размера частиц, а также типа флокулянта.

Очевидно, что парная энергия связи будет также зависеть от дозировки флокулянта, которая, как известно, имеет экстремальный характер. На рис. 8 представлена зависимость парной энергии связи частиц (стеклянных шариков диаметром 3,1 мкм) от концентрации флокулянта (Zetag-64), измеренная в работе [16]. На этом же рисунке представлены соответствующие значения (в относительных единицах) величины эффективности процесса флокуляции, откуда видно, что ее максимум соответствует максимуму парной энергии связи частиц во флокуле

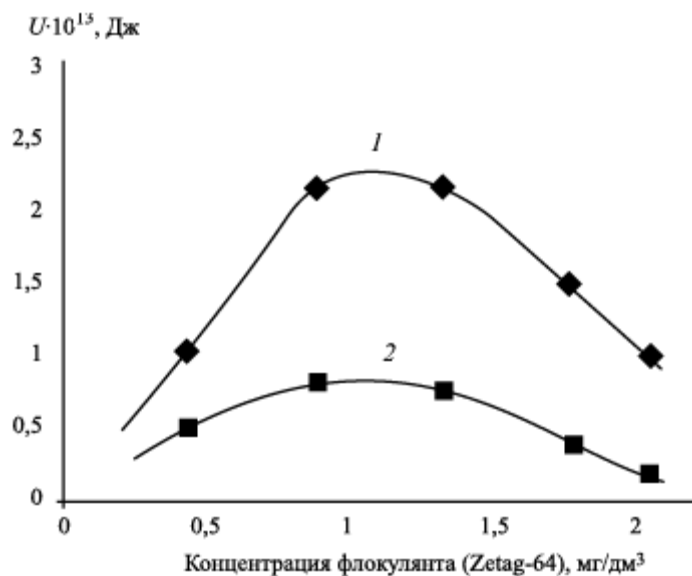


Рис. 8. Зависимости парной энергии связи (U) (1) во флокуле и относительной эффективности процесса флокуляции (2) от концентрации флокулянта (Zetag-64). Концентрация твердого вещества в суспензии — 200 мг/дм³ [16]

Парная (U) и удельная парная ($\bar{U} = U/d_p$) энергии связи частиц при оптимальной концентрации флокулянта

Суспензия	Флокулянт, ионная активность, оптимальная концентрация, мг/дм ³	Средний размер частиц \bar{d}_p , мкм	p	U , $10^{-14} \cdot \text{Дж}$	\bar{U} , $10^3 \cdot \text{Дж/м}^2$
Стеклянные шарики	Magnafloc-368 Слабо-катионный 0,76	3,1	0,8	1,9	2,0
То же	Zetag-50 Средне-катионный 0,76	3,1	0,8	4,5	4,7
– " –	Zetag-64 Сильно-катионный 0,76	3,1	0,8	8,3	8,6
Гидроксид алюминия	Magnafloc-101 1 Средне-анионный 2,8	0,4	0,995	1,9	120
Ферроцианид никеля	Magnafloc-9 1 9 Сильно-анионный 3,25	0,35	0,99	0,17	14
То же	Magnafloc-1011 Средне-анионный 3,25	0,35	0,99	0,26	22
– " –	E10 Слабо-анионный 3,25	0,35	0,99	0,50	40
На-монтмориллонит	E10 Слабо-анионный 2,5	0,2	0,99	0,14	35
То же	Magnafloc-1011 Средне-анионный 2,5	0,2	0,99	0,17	43

Устройства, в которых осуществляется гидродинамическая обработка суспензии в процессе флокуляции, получили название флокуляторов. Их можно условно разбить на два основных класса: статические и динамические.

Статические флокуляторы. Наиболее простой тип флокуляторов, который можно использовать для гидродинамической обработки суспензии с целью ускорения процесса флокуляции и формирования флокул с желаемыми свойствами, представляет собой канал, в котором установлено множество препятствий, образующих лабиринт. Расположение препятствий, их ориентация и форма, а также скорость потока в канале определяют образующиеся в потоке градиенты скорости среды и, следовательно, условия ортокинетической флокуляции.

На рис. 9 представлены статические флокуляторы (или статические миксеры) различных типов [27]. Как показано позициями (б) и (в), статический флокулятор может и не содержать внутри себя препятствия, как, например, статический флокулятор (а), а неоднородное (турбулентное) гидродинамическое поле в нем создается за счет наличия крутых (под 90°) поворотов. Количество и расстояние между препятствиями или поворотами, а также общую длину флокулятора подбирают в соответствии с требованиями к условиям гидродинамической обработки флокулируемой суспензии. В последнее время более популярным стало использование гладких витых трубчатых статических флокуляторов (з), преимущество которых состоит в дешевизне, простоте сборки и замены. В случае же, если требуется (в процессе флокуляции, протекающей по такому флокулятору суспензии) изменять условия гидродинамической обработки, то для этого последовательно соединяют несколько трубок разного диаметра и длины.

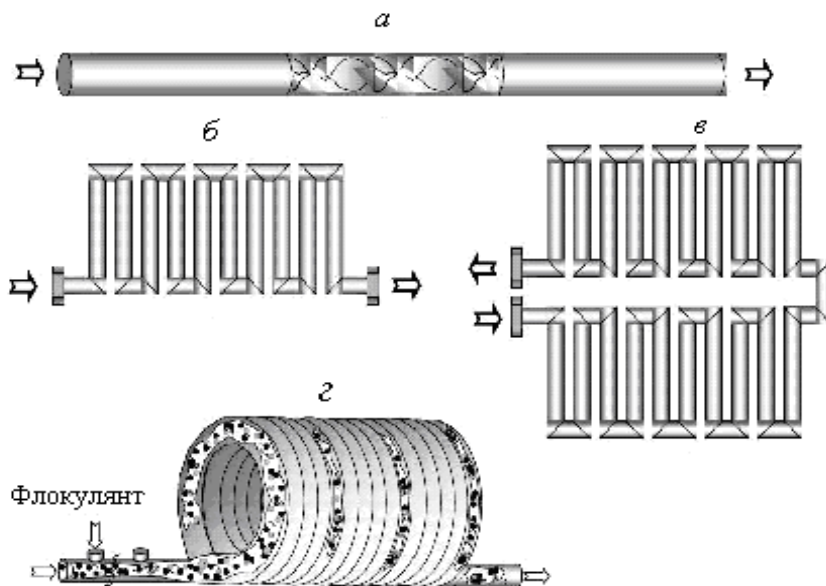


Рис. 9. Статические флокуляторы [27]

Существенным недостатком статических флокуляторов является невозможность их быстрой перенастройки в случае изменения требуемых условий гидродинамической обработки (например, при изменении типа и/или концентрации суспензии, или расхода суспензии, протекающей через флокулятор). Кроме того, в статическом флокуляторе трудно создать высокие градиенты скорости среды, так как это требует повышенных давлений и/или большой длины флокулятора при значительном расходе суспензии. В связи с этим в последнее время приобретают популярность динамические флокуляторы (или динамические миксеры), которые используют вместо или в сочетании со статическими флокуляторами.

Динамические флокуляторы. В отличие от статических флокуляторов, в которых неоднородное гидродинамическое поле создается за счет неподвижных препятствий на пути движущейся жидкости, в динамическом флокуляторе неоднородное гидродинамическое поле создается в основном за счет движущихся с регулируемой скоростью некоторых элементов устройства. Наиболее простой динамический флокулятор представляет собой одиночную камеру с перемешивающим устройством внутри (рис. 10, а).

Таким образом, режим гидродинамической обработки суспензии можно менять независимо от ее расхода путем изменения скорости вращения мешалки. Недостатком такого флокулятора является то, что в различных участках его объема градиенты скорости среды очень разнятся между собой.

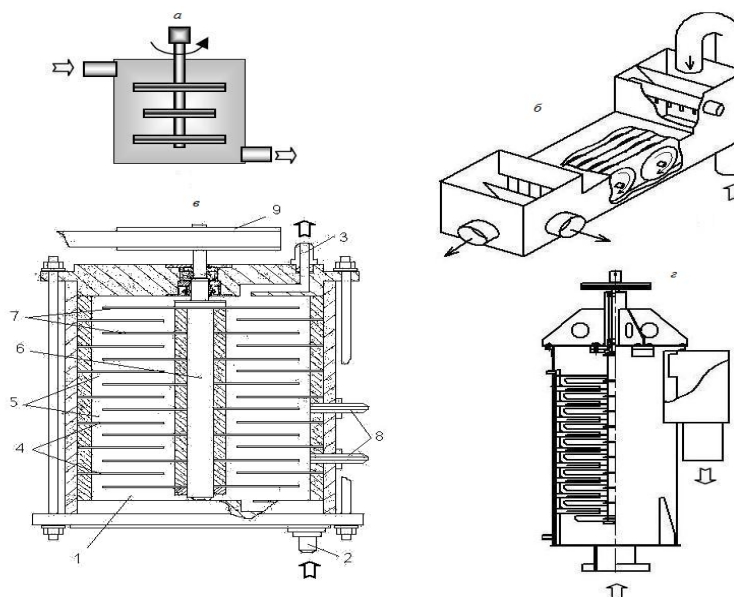


Рис. 10. Динамические миксеры: а – обычная мешалка, б – горизонтальный дисковый флокулятор; в – многокамерный вертикальный дисковый флокулятор; з – вертикальный игольчато-дисковый флокулятор

Кроме того, есть большая вероятность попадания на выход плохообработанной порции суспензии. Во избежание этого, а также для гарантирования однородного (с заданным градиентом скорости среды) перемешивания в [28] был предложен многокамерный дисковый флокулятор (рис. 10, в), способный развивать градиенты скорости среды до нескольких десятков тысяч обратных секунд. Из этого рисунка видно, что ультрафлокулятор данной конструкции представляет собой цилиндрическую полость 1, имеющую вход 2 и выход 3 для обрабатываемой смеси и разделенную перегородками 4 на несколько сообщающихся камер 5, внутри которых на общем валу 6 вращаются диски 7. При необходимости различные флокулянты (например, анионный и катионный) могут подаваться непосредственно в камеры флокулятора через входы 8. Флокуляторы такого типа используют в системах очистки воды небольшой производительности (до 10 м³/ч), в частности, в промышленной установке ТФС-017/117 производства фирмы "Турбофлотсервис" для сепарации отработанных смазочно-охлаждающих водомасляных эмульсий (рис. 11).



Рис. 11. Установка для флокулярно-микрофлотационной сепарации отработанных смазочно-охлаждающих водомасляных эмульсий

Для обработки больших количеств суспензии более целесообразно использование горизонтального дискового флокулятора, показанного на рис.10, б. Такие флокуляторы предполагается использовать, например, для обработки хвостов углеобогащения с расходом до 1200 м³/ч.

Фирмой "Турбофлотсервис" для обработки больших количеств относительно концентрированной (до 200 г/дм³) суспензии разработан игольчато-дисковый флокулятор (см. рис. 10, з). Промышленный образец такого флокулятора, нашедший применение на углеобогажительных фабриках Украины и России, показан на рис. 12.

Ультрафлокуляция. Как известно, основное преимущество флокулянтов перед коагулянтами состоит в том, что они обеспечивают более прочное связывание частиц суспензии в относительно упругую пористую структуру, которая обладает достаточно высокой сопротивляемостью к разрушению под действием механической обработки. Благодаря этим свойствам обработанные флокулянтами суспензии значительно быстрее седиментируют, а осадок обладает более высокой плотностью и легче обезвоживается прессованием или центрифугированием, так как гидравлическое сопротивление его коагулянта в процессе уплотнения растет значительно медленнее, чем у суспензий, обработанных коагулянтами.



Рис. 12. Игольчато-дисковый флокулятор для обработки концентрированных суспензий

Вместе с тем флокулянты имеют один существенный недостаток – их молекулы, в силу огромной молекулярной массы, обладают очень низкой подвижностью, что создает трудности при смешивании исходного раствора флокулянта с суспензией и равномерном распределении его молекул в объеме обрабатываемой суспензии и, следовательно, на поверхности частиц.

В случае разбавленных суспензий ($< 1 \text{ г/дм}^3$) проблемы флокулярной обработки усугубляются еще и тем, что существенно снижается частота столкновений флокулируемых частиц, а это приводит к значительному увеличению времени, необходимого для завершения процесса флокуляции.

Преодоление вышеописанных трудностей использования флокулянтов, как впервые было показано в [11, 12], может быть достигнуто путём применения специальной гидродинамической обработки суспензии в процессе введения флокулянта и сразу после него. Такая обработка, получившая название ультрафлокуляции [23, 24], позволяет не только быстро и равномерно распределить молекулы флокулянта по объёму суспензии, но и создать благоприятные условия для ускоренного формирования плотноупакованных и прочных флокул. При этом практически все частицы оказываются в связанном состоянии, что существенно облегчает дальнейшее обезвоживание осадка. В работе [29] на примере тонкодисперсных разбавленных ($< 1 \text{ г/дм}^3$) суспензий гидроксида алюминия, ферроцианида никеля и Na-монтмориллонита было показано, что, комбинируя кратковременную (5 – 6 с) ультрафлокулярную обработку в динамическом флокуляторе (при градиентах скорости среды $G \approx 2500 \text{ с}^{-1}$) с обычной флокулярной обработкой (до 15 – 20 с) в трубчатых статических флокуляторах (с убывающим значением градиента скорости среды от 1000 до 30 с^{-1}), удастся добиться: повышения скорости седиментации сфлокулированной суспензии более чем в два раза; снижения остаточной концентрации твердого в воде в 4 – 10 раз; уменьшения расхода флокулянта в 2 – 3 раза, а также удельного объема осадка в 1,5 – 2 раза.

Флокулярная флотация в процессах водоочистки

Из приведенных сведений следует, что наиболее перспективным направлением развития флотационной технологии очистки воды от лиофильных тонкодисперсных загрязняющих веществ является сочетание флокуляции и флотации. При этом можно выделить два основных варианта: последовательный процесс, когда сначала частицы укрупняются за счет флокуляции, а затем подвергаются флотации, и параллельный процесс, когда флокуляция и флотация осуществляются практически одновременно.

Последовательный процесс. Последовательное использование флокуляции и флотации целесообразно в тех случаях, когда объемная концентрация взвеси невелика и размер образующихся в процессе флокуляции агрегатов (флокул) намного меньше размеров пузырьков газа. Простейший вариант для последовательной флокулярной флотации показан на рис. 13 [30], из которого видно, что обрабатываемая жидкость сначала пропускается через камеру флокуляции, где она смешивается с раствором флокулянта и перемешивается с целью агрегирования исходных частиц во флокулы. Затем вода, содержащая уже сфлокулированные частицы, поступает в камеру аэрации, где методом сатурации и дросселирования создаются микропузырьки газа. В процессе совместного движения пузырьки и флокулы образуют флотоагрегаты, отделяемые от воды седиментацией. Хотя установки такого типа достаточно хорошо очищают воду, все же их производительность очень мала, что обусловлено низкой концентрацией пузырьков, которую можно создать при напорной флотации, а также очень малой скоростью всплывания пузырьков, полученных методом сатурации/дросселирования. Применение же относительно крупных, быстро всплывающих пузырьков (например, получаемых пневматическим способом с использованием пористого диспергатора) не дает желаемого эффекта, так как, согласно (1), при этом существенно снижается эффективность захвата ими частиц взвеси.

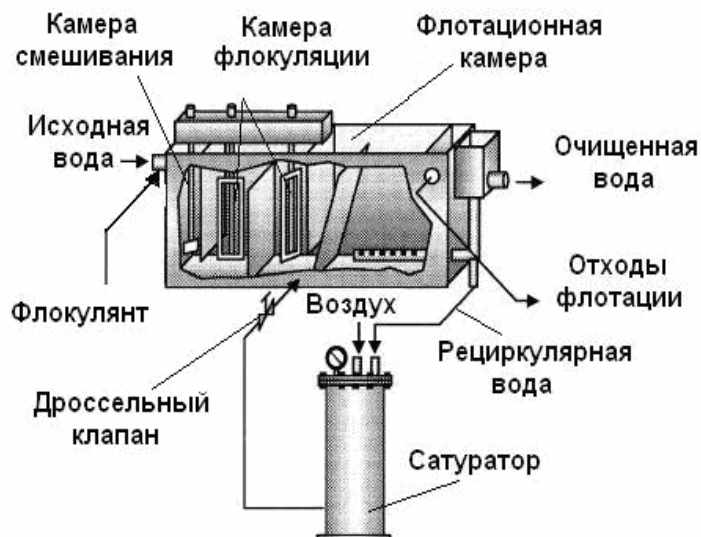


Рис. 13. Установка для флокулярной флотации [30]

Параллельный процесс. Флокулярная флотация, при которой процесс агрегирования частиц во флокулы и налипание их (частиц и флокул) на пузырьки осуществляют одновременно, дает наиболее высокие результаты, но только в случае, когда объемная концентрация взвеси настолько велика, что образующиеся при этом флокулы намного больше пузырьков и в состоянии заключить их внутри себя. Иногда, когда концентрация взвеси невелика, для создания таких условий в обрабатываемую суспензию добавляют тонкодисперсный материал, который может образовывать с извлекаемыми частицами загрязняющих веществ смешанные агрегаты и совместно флотироваться. Обычно такими добавками (так называемыми замутнителями) служат гидроксиды многовалентных металлов или глинистые материалы, также являющиеся хорошими сорбентами растворимых органических загрязняющих веществ. Использование параллельной флокулярной флотации с применением сорбентов получило название сорбционной флокулярной флотации. Поскольку при флокулярной флотации образуются относительно большие флокулы, то можно было бы ожидать, что в этом случае вполне применимы относительно крупные пузырьки. К сожалению, это не так. Как показано в [31], прочность связей частиц в агрегатах обычно намного меньше, чем отрывная подъемная сила, действующая на пузырьки. В результате крупные, обладающие высоким гидродинамическим сопротивлением агрегаты будут отрываться от больших пузырьков, а последние будут уносить в пену лишь малые фрагменты флокул или всего лишь отдельные частицы (рис. 14).

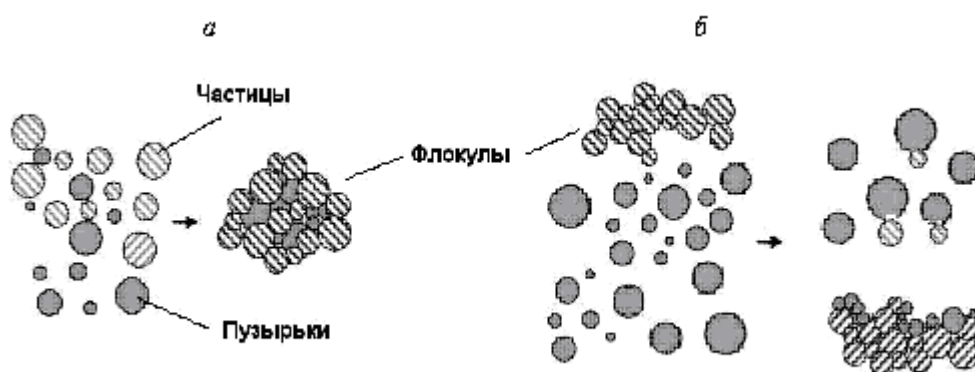


Рис. 14. Флокулярная флотация концентрированной суспензии: а – параллельная; б – последовательная

На рис. 15 показаны микрофотографии флотоагрегагов, полученных в процессе параллельной (а) и последовательной (б) флокулярной флотации гидроксида железа мелкими пузырьками.

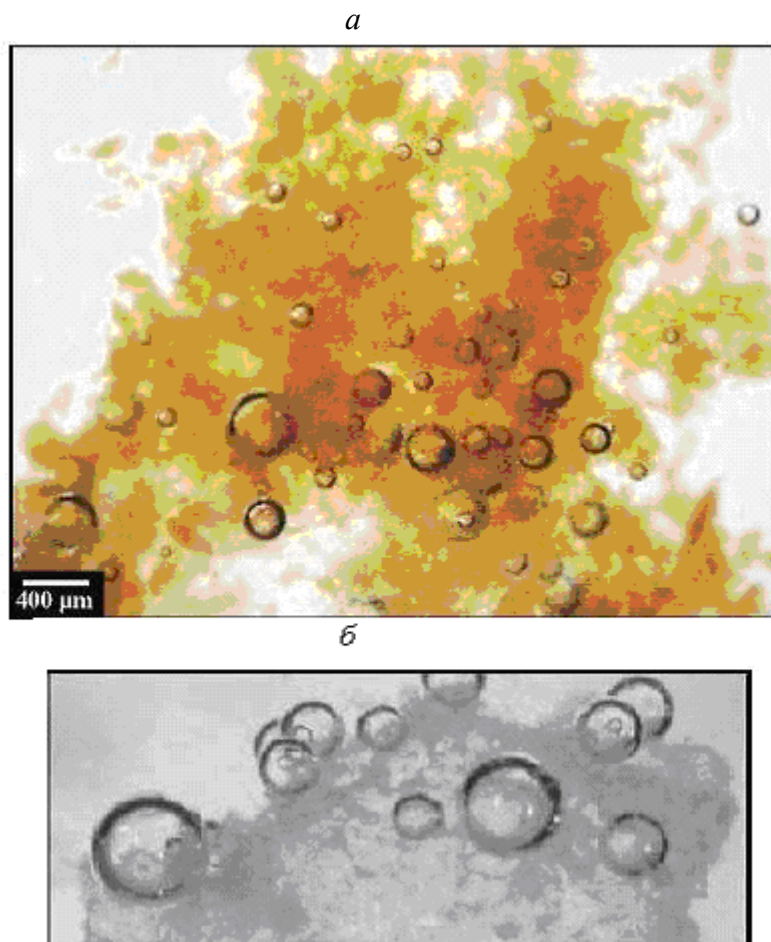


Рис.15. Флотоагрегаты, образующиеся в процессе параллельной (а) и последовательной (б) флокулярной флотации гидроксида железа мелкими пузырьками [7]

Турбулентная микрофлотация

Всестороннее развитие представлений о механизмах, управляющих элементарным актом флотации, а также процессами агрегирования (флокуляции, коагуляции) флотируемых частиц и гетероагрегирования частиц и пузырьков, послужило толчком в открытии нового направления в развитии высокоэффективной флотации мелких частиц, получившей название турбулентной микрофлотации [32].

Основополагающие принципы. Впервые основные принципы турбулентной микрофлотации были изложены в [33] применительно к эмульсионной флотации. Позднее теория турбулентной микрофлотации была развита в работах [23, 24, 34, 35], в которых она также получила экспериментальное подтверждение.

Как следует из вышеизложенного, эффективное извлечение из воды тонкодисперсных лиофильных частиц возможно только при использовании (очень мелких) пузырьков и создания условий для их (частиц и пузырьков) совместного или последовательного агрегирования. Исходя из этих соображений была предложена принципиально новая концепция флотации тонкодисперсных частиц, согласно которой стадия введения в пульпу микропузырьков отделена от стадии сепарации флотоагрегатов как во времени, так и в пространстве. Такое разделение осуществляется с помощью длинного трубчатого статического миксера, в котором за счет турбулентной гидродинамической обработки происходит как налипание флотируемых частиц на пузырьки, так и укрупнение последних до требуемых размеров для быстрого их отделения от воды седиментацией. На рис. 16 представлена схема флотационной установки, с помощью которой может осуществляться турбулентная микрофлотация (ТМФ) тонкодисперсных частиц.

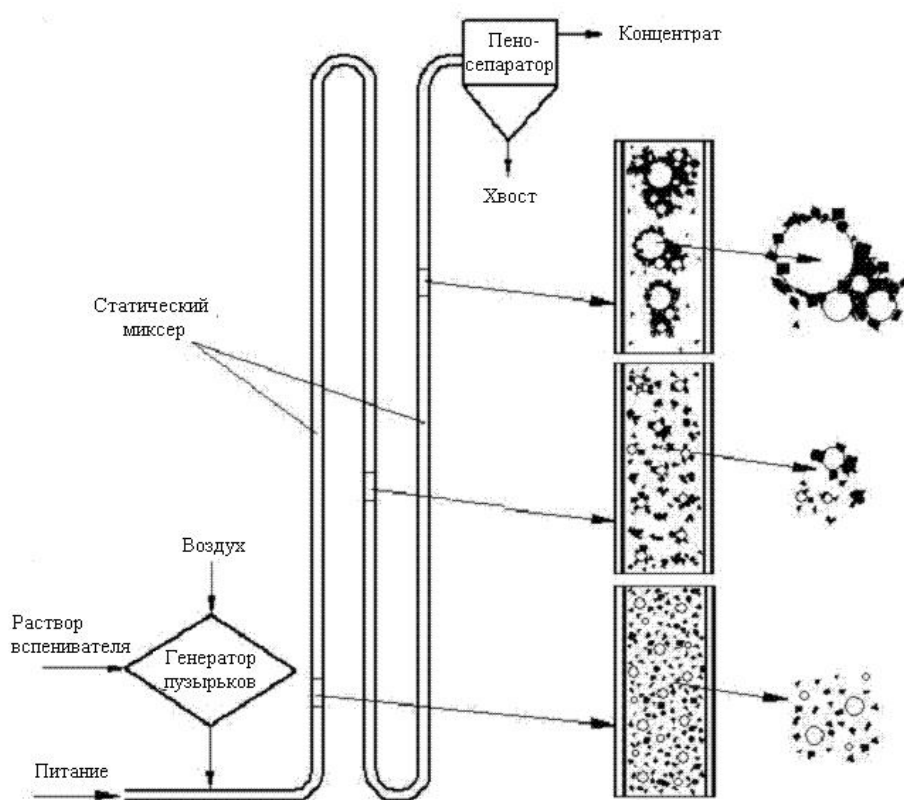


Рис. 16. Схема установки для турбулентной микрофлотации [36]

Как видно из данного рисунка, ТМФ-установка состоит из выполненного в виде трубопровода статического миксера, в котором осуществляется турбулентная гидродинамическая обработка суспензии и микропузырьков, поступающих в нее из генератора пузырьков в виде концентрированной газовой эмульсии. Выход трубчатого статического миксера соединен с пеноотделителем, в котором происходит седиментационное отделение флотоконцентрата от воды. Предварительные расчеты показали, что при оптимальном подборе типа и концентрации вспенивателя время, необходимое для турбулентной обработки (при флотации частиц класса – 15 мкм), составит 0,5 – 2 мин. При этом может быть достигнуто извлечение, составляющее 85 – 95%.

Особо следует отметить, что поскольку микропузырьки обладают эффективностью захвата ультратонких частиц на несколько порядков более высокой, чем пузырьки в обычных флотомашинах, расход газа на единицу объема воды при турбулентной микрофлотации уменьшается на порядок по сравнению с обычной флотацией. Это позволяет, в принципе, использовать любые методы получения микропузырьков, включая электролитический.

Турбулентная микрофлотация разбавленных суспензий. В случае, когда объемная концентрация частиц в воде очень мала, как, например, при подготовке питьевой воды, процесс агрегирования частиц загрязняющих веществ в трубчатом статическом миксере будет идти очень медленно и практически не сможет существенно улучшить качество флотационной очистки воды. В этом случае предпочтительно, чтобы в общую схему, показанную на рис. 16, был включен ультрафлокулятор, который бы обеспечивал максимальное объединение (за короткое время) всех частиц в агрегаты еще до подачи в суспензию микропузырьков и начала турбулентной обработки в статическом миксере.

На рис. 17 показана функциональная схема установки, которая была использована в [37], для изучения турбулентной флокулярной микрофлотации различных тонкодисперсных сорбентов, применяемых для очистки воды от органических загрязняющих веществ, тяжелых металлов и радионуклидов. Как видно из рисунка, установка состояла из трех последовательно соединенных блоков, в которых осуществляли ультрафлокуляцию; осветление и удаление в накопитель основной части сорбента, а также турбулентную микрофлотацию оставшейся в воде после первых двух этапов взвеси сорбента. В процессе эксперимента обрабатываемую суспензию и раствор флокулянта с помощью перистальтических насосов 1 и 2 подавали непосредственно в проточный ультрафлокулятор 3, в качестве которого использовали цилиндрический флокулятор Куэтта (пара коаксиальных цилиндров), диаметр и высота ротора которого составляли 30, а ширина за-

зора – 1,5 мм. В ультрафлокуляторе 3 происходила жесткая первичная обработка смеси, в результате которой молекулы флокулянта быстро и равномерно распределялись по всему объему суспензии и на поверхности частиц, а также формировались плотные первичные флокулы. Скорость вращения ротора подбирали так, чтобы осредненный градиент скорости среды G_0 находился в диапазоне от 2000 до 4000 с^{-1} , что соответствовало оптимальному режиму обработки. При этом продолжительность обработки в ультрафлокуляторе составляла всего одну секунду. С выхода ультрафлокулятора суспензия поступала в последовательно соединенные статические миксеры 4, где формировались вторичные флокулы. Миксеры 4 представляли собой горизонтально расположенные ПХВ-трубки. Диаметр и длину трубок подбирали таким образом, чтобы средние значения градиентов скорости жидкости в них и соответствующие времена обработки наилучшим образом соответствовали идеальному режиму ультрафлокуляции [28, 29]. С выхода последнего статического миксера суспензия поступала в герметичный вертикальный осветлитель 5 диаметром 8 см и объемом 2 дм^3 , где происходило отделение основной массы сфлокулированного сорбента, а осветленная вода и оставшиеся в ней наиболее мелкие флокулы направлялись на дальнейшую очистку турбулентной микрофлотацией. Для поддержания непрерывности процесса в течение достаточно длительного времени в общую схему был введен также герметичный накопитель осадка 7 объемом 2 дм^3 , куда с помощью перистальтического насоса 6 перекачивалась часть отделенного в осветлителе 5 осадка, что позволяло предотвращать быстрое переполнение осветлителя. С выхода осветлителя 5 и накопителя 7 существенно освободившаяся от сорбента вода поступала в систему микрофлотационной очистки, состоявшей из последовательно соединенных: проточного электролизера с нерастворимыми электродами 9 (источника микропузырьков), трубчатого вертикального статического миксера 10 и пеноотделителя 11. Для обеспечения прилипания флокул сорбента к микропузырькам и придания последним достаточной устойчивости по отношению к коалесценции на вход электролизера 9 с помощью дозатора 8 подавали собиратель (этоний- C_{10}). Объемную концентрацию пузырьков, вводимых в суспензию путем электролитического разложения воды на кислород и водород, регулировали (в диапазоне 1 – 5%) путем изменения тока, пропускаемого через электролизер. После насыщения очищаемой воды микропузырьками обрабатываемую смесь подавали в вертикальный статический миксер 10 (выполнен в виде ПХВ-трубки длиной 6 – 20 м и внутренним диаметром 4 мм), в котором происходило прилипание флокул сорбента к микропузырькам и агрегирование последних в крупные флотоагрегаты, легко отделяемые от воды седиментацией в проточном пеноотделителе 11. В качестве пеноотделителя использовали накло-

ненную под углом 12° к горизонтали широкую стеклянную трубу с внутренним диаметром 6 и длиной 30 см, вблизи верхнего конца которой был выполнен специальный выход для флотоконцентрата, при помощи которого осуществляли окончательное отделение сорбента от воды. Продолжительность гидродинамической обработки в статическом миксере 10 меняли путем изменения его длины в диапазоне от 15 до 60 с.

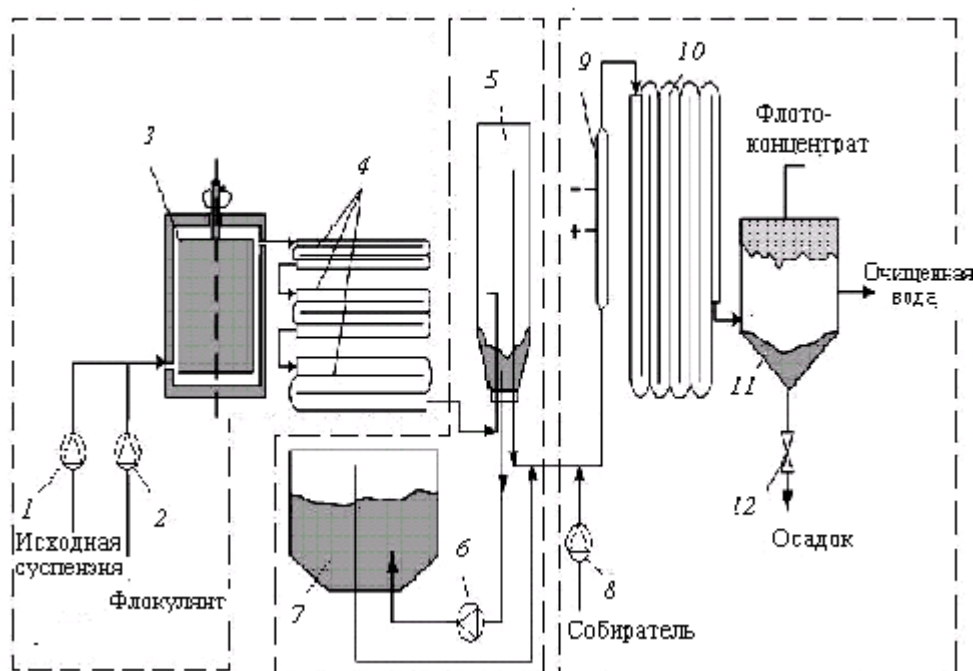


Рис. 17. Схема экспериментальной установки для изучения процесса флокулярной микрофлотации [37]: 1 – дозатор исходной суспензии; 2 – дозатор флокулянта; 3 – ультрафлокулятор; 4 – статические миксеры; 5 – осветлитель; 6 – насос для отвода осадка; 7 – накопитель осадка; 8 – дозатор собирателя (этоний- C_8); 9 – электро-лизер; 10 – статический миксер; 11 – пеноотделитель; 12 – кран для отвода осадка

В результате выполненных в [37] исследований было установлено:

– ультрафлокуляция в комбинации с турбулентной микрофлотацией представляет собой высокоэффективный метод извлечения из воды наиболее распространенных тонкодисперсных сорбентов, используемых для очистки воды от органических загрязняющих веществ, тяжелых металлов и радионуклидов;

– использование вышеописанных методов в системах сорбционной очистки промышленных сточных вод и подготовки питьевой воды позволяет уменьшить продолжительность обработки (повысить производительность процесса) как минимум в 4 раза, т.е. от 25 – 50 до 7 – 8 мин.

– последовательное применение ультрафлокуляции и микрофлотации дает возможность достичь остаточной концентрации сорбента порядка 3 – 10 мг/дм³ и существенно (в 3 – 4 раза) уменьшить количество влажных отходов в процессах водоочистки тонкодисперсными сорбентами, а следовательно, и стоимость их последующей обработки и/или утилизации.

Турбулентная микрофлотация концентрированных суспензий. В [37] исследовали также флокулярную турбулентную микрофлотацию относительно концентрированных тонкодисперсных суспензий. Было установлено, что в этом случае между блоками ультрафлокуляции и турбулентной микрофлотации целесообразно располагать, как показано на рис. 17, блок быстрой седиментации, позволяющий отделять значительную долю сфлокулированной взвеси. Такой прием способствует существенному снижению нагрузки на микрофлотацию и достижению высоких результатов как по производительности, так и по степени извлечения примесей.

Выводы. На основании проанализированных данных можно заключить, что флокуляция и флотация, несомненно, представляют собой эффективные методы сепарации суспензий и очистки воды. За последние три десятилетия эти методы приобрели надежную научную базу, созданную учеными из многих областей знаний, включая: коллоидную химию, физико-химию поверхности, физико-химическую гидродинамику, физику и химию капиллярных явлений, поверхностных сил и устойчивости коллоидов. В результате получили объяснение многие эффекты флотации и флокуляции, которые до сих пор были непонятны или труднообъяснимы. Благодаря развитию наших знаний на пограничных участках научных дисциплин удалось создать прочную основу для развития новых высокоэффективных технологий водоочистки, получивших название ультрафлокуляции и турбулентной микрофлотации. Они нашли свое место в современном производстве и постоянно развиваются в сфере обогащения тонкодисперсных минералов, очистки промышленных сточных вод и подготовки питьевой воды. Есть все основания полагать, что эти технологии очень скоро приобретут также и приставку "нано", так как с их помощью можно эффективно обрабатывать не только микро-, но и нанодисперсные суспензии, включая растворы белков.

Нет сомнений в том, что исследования в области флокуляции и флотации заслуживают более серьезного отношения со стороны бизнеса и государственных органов Украины, так как это те острова фундаментально-прикладной науки, где украинские ученые пока удерживают первенство.

Резюме. Аналіз поступу в галузі очищення води в останні роки чітко довів, що методи флотації та флокуляції є потужними засобами для сепарації суспензій та очищення води. Протягом трьох останніх десятиріч ці методи знайшли ґрунтовне наукове пояснення, закріплене роботами вчених з багатьох академічних дисциплін, включаючи колоїдну хімію, фізико-хімію поверхні, фізико-хімічну гідродинаміку, фізику й хімію капілярних явищ та стійкості колоїдів. В результаті ціла низка ефектів флотації та флокуляції, які до тих пір не були ясно зрозумілими або достатньо вивченими, отримали своє тлумачення. Завдяки поглибленню наших знань в граничних царинах наукових дисциплін закладено сталу основу для розвитку нових високоефективних технологій очищення води, які отримали назву ультрафлокуляції та турбулентної мікрофлотації.

N.N. Rulyov

NEW TRENDS IN DEVELOPMENT TECHNOLOGIES FOR NATURAL WATER PURIFICATION FROM FINE LYOPHILIC CONTAMINANTS BY FLOCCULATION AND FLOTATION

Summary

Analysis of the progress achieved in the area of water purification in last years has clearly proven that flocculation and flotation present powerful means for suspensions separation and also water purification. During the recent three decades these methods have been firmly grounded into the academic base thanks to the efforts of researchers from various knowledge areas including the chemistry of colloids, physics and chemistry of surfaces, physical- chemical hydrodynamics, physics and chemistry of capillary effects, surface forces and stability of colloids. As a result, many effects of flotation and flocculation which were not clear and did not have enough substantiation, have received their explanations. Due to development of our knowledge in the boundary areas of scientific disciplines we have managed to lay the solid foundation for developing innovative highly effective technologies for water purification, now termed ultra flocculation and turbulent micro flotation.

1. *The NALCO Water Handbook* / Eds. F.N. Kremmer. – New York: McGraw – Hill Book, Inc., 1988. – P.9.1 – 9.15.
2. *Flotation Science and Engineering* / Eds. K. A. Matis. – New York: Marcel Dekker Inc., 1995. – P.365 – 455.
3. *Рулёв Н. Н. // Химия и технология воды.* – 1989. – **11**, №3. – С.195 – 216.
4. *Rulyov N. N. // Colloids and Surfaces, A.* – 2001. – **192**, N1. – P.73 – 91.

5. *Дерягин Б. В., Духин С. С., Рулёв Н. Н.* Микрофлотация: Водоочистка и обогащение. – М.: Химия, 1986. – 160 с.
6. *Sebba F.* Foams and Biliquid Foams – Aphrons. – Chichester, Wiley, 1987. – Ch.5. –15 p.
7. *Rodrigues R. T., Rubio J.* // Int. J. Miner. Process. – 2007. – **82**, N1. – P.1–13.
8. *Ferrisa L.A., De Leontmb A.T., Santanderc M., Rubio J.* // Ibid. – 2004. – **74**, N1. – P.101–106.
9. *Amiri M.C., Valsaraj K.T.* // Separ. and Purif. Technol. – 2004. – **35**,N1. – P.161–167.
10. *Jauregi P., Varley J.* // Biotechnol. and Bioeng. – 1998. – **59**, N3. – P.471 – 481.
11. *Рулёв Н.Н., Рященко Б.П.* // Химия и технология воды. – 1989. – **11**, № 8. – С.695 – 697.
12. *Рулёв Н.Н., Карась С.В.* // Там же. – 1990. – **12**, № 10. – С.887 – 890.
13. *Blaser S.* // J. Colloid. Interface Sci. – 2000. – **225**, N2. – P.273 – 285.
14. *Blaser S.* // Colloids and Surfaces, A. – 2000. – **166**, N1. – P.215 – 226.
15. *Muhle K., Ivanauskas A., Neebe T.* // Chem. Ing. Technol. – 1983. – **55**, N4. – P.788.
16. *Рулёв Н.Н., Донцова Т.А., Небеснова Т.В.* // Химия и технология воды. – 2005. – **27**, № 1. – С.1 – 17.
17. *Бабенков Е.Д.* Очистка воды коагуляцией. – М.: Наука, 1977. – 356 с.
18. *Biggs S., Habgood M., Jameson G.J., Yan Y.* // Chem. Eng. J. – 2000. – **80**, N1. – P.13 – 22.
19. *Gregory J.* // Colloids and Surface, A. – 1988. – **31**, N2. – P.231 – 245.
20. *Selomulya C., Bushell G., Amal R., Waite T.* // Chem. Eng. Sci. – 2003. – **58**, N2. – P.327 – 342.
21. *Tontrup C., Gruy F., Cournil M.* // J. Colloid Interface. Sci. – 2000. – **229**, N3. – P.511 – 534.
22. *Бабенков Е.Д.* // Химия и технология воды. – 1980. – **2**, № 5. – С.387 – 399.
23. *Rulyov N.N.* // Colloids and Surfaces, A. – 1999. – **151**, N2. – P.283 – 291.
24. *Rulyov N.N.* // Ibid. – 1999. – **152**, N1. – P.11 – 15.
25. *Rulyov N.N., Maes A., Korolyov V. J.* // Colloids and Surfaces, A. – 2000. – **175**, N2. – P.371 – 381.
26. *Maes A., Vreysen S., Rulyov N. N.* // Water Res. – 2003. – **37**, N6. – P.2090 – 2096.
27. *Rubio J., Carissimi E., Rosa J.J.* // Int. J. Environ. and Pollut. – 2007. – **30**, N 2. – P.193 – 211.
28. *Rulyov N.N.* // Proc. of the 5-th UBC – McGill Biennial Int. Symp. on Fundamentals of Mineral (Ontario, Hamilton, August 22 – 25, 2004). – Montreal, 2004. – P.197 – 214.
29. *Rulyov N.N., Dontsova T. A., Korolyov V. Ja.* // Mineral Proc. and Extract. Metallurgy Rev. – 2005. – **26**, N 3/4. – P.203 – 217.
30. *Rubio J., Souza M.L., Smith R.W.* // Minerals Eng. – 2002. – **15**. – P.139 – 155.
31. *Рулёв Н. Н., Духин С. С., Семёнов В. П.* // Коллоид. журн. – 1979. – **41**, № 2. – С.263 – 271.

32. *Рулёв Н. Н.* // Химия и технология воды. – 1989. – **11**, № 3. – С.195 – 216.
33. *Рулёв Н. Н.* // Там же. – 1979. – **1**, № 2. – С.9 – 13.
34. *Rulyov N. N.* //Colloids and Surfaces, A – 2001. – **192**. – P.73 – 91.
35. *Rulyov N. N.* //Proc. of Strategic Conf. and Workshop: Flotation and Flocculation: From Fundamentals to Applications (Kailua-Kona, Hawaii, 28 July – 2 August, 2002). – Kailua-Kona, 2002. – P. 145 – 152.
36. *Rulyov N. N.* // Mineral Proc. and Extract. Metallurgy Rev. – 2008. – **17**, N 1. – P.32 – 37.
37. *Rulyov N.N., Dontsova T.A., Korolyov V.Ya.* // Int. J. of Environ. and Pollut. – 2007. – **30**, N 2. – P.341 – 353.

Ин-т биокolloид. химии им. Ф.Д. Овчаренко
НАН Украины, г. Киев

19.03.2008