

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

БУХАРСКИЙ ИНЖИНЕРНО – ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

На правах рукописи
UDK 02. 00. 08

5A321401 – «Химические и нефтегазохимические технологии»

**«УТИЛИЗАЦИЯ НЕФТЯНЫХ ОТХОДОВ
НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИХ ЗАВОДОВ»**

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание академической степени магистра

Научный руководитель:

к.х.н. К.К. Шарипов

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР. НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИЕ ЗАВОДЫ КАК ИСТОЧНИК ЗАГРЯЗНЕНИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ.....	6
I.1. Характеристика технологии производств НПЗ как источника загрязнения водных ресурсов.....	7
I.2. Производственные сточные воды и их характеристика.....	17
I.3. Физико-химический состав производственных сточных вод и методы его определения.....	19
ГЛАВА II. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА СТОЧНЫХ ВОД НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИХ ЗАВОДОВ.....	32
ГЛАВА III. ЗАГРЯЗНЕНИЕ ПРИРОДНЫХ ВОДОЕМОВ НЕФТЬЮ И ЕЕ ПРОДУКТАМИ И ОСНОВНЫЕ МЕРОПРИЯТИЯ ПО ПРЕДОТВРАЩЕНИЮ ЭТОГО ЯВЛЕНИЯ.....	46
III.1. Загрязнение природных водоемов производственными сточными водами.....	46
III.2. Основные мероприятия по предотвращению загрязнений природных водоемов нефтью и ее продуктами.....	57
III.3. Мероприятия по устранению в технологических процессах потери нефти, нефтепродуктов.....	62
ГЛАВА IV. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД И ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИЗ НИХ ЦЕННЫХ ВЕЩЕСТВ.....	64
IV.1. Извлечение ценных веществ из производственных сточных вод НПЗ.....	64
IV.2. Утилизация щелочных отходов нефтепереработки от очистки топлив...	67
ЗАКЛЮЧЕНИЕ (ВЫВОДЫ).....	70
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	72

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Одной из важных проблем, стоящей перед Республикой, как отметил Президент И.А.Каримов в своей книге «**Мировой финансово-экономический кризис, пути и меры по его преодолению в условиях Узбекистана**» [1], одним из факторов улучшения благосостояния населения, является бережное и экономное использование имеющихся природных ресурсов, а также экологически целесообразное природопользование.

В условиях интенсивной индустриализации различных отраслей экономики познание всех возможностей для целенаправленного решения этой проблемы и рационального использования огромных природных богатств в интересах человека основная роль отводится совершенствованию технологии различных производств, особенно нефтеперерабатывающих заводов (НПЗ) и максимальному сокращению нефтяных отходов и их утилизации.

В ряду веществ, загрязняющую природную среду нефть и нефтепродукты являются одним из распространенных и опасных.

Решение остро стоящей перед мировым сообществом проблемы нефтяного загрязнения окружающей среды и рационального природопользования, утилизация отходов производств газо- и нефтеперерабатывающей промышленности с целью получения ценных для народного хозяйства продуктов является актуальной, чему и посвящена данная магистерская диссертация.

Цель исследования – утилизация производственных отходов нефтеперерабатывающих заводов с получением ценных продуктов для различных отраслей экономики.

Задачи исследования: на основе литературных и собственных экспериментальных данных физико-химической характеристики производственных сточных вод НПЗ обосновать и сделать выбор направления по решению поставленной цели:

- показать влияние производственных нефтяных отходов, а также сточных

вод нефтепереработки на загрязнение окружающей среды, особенно природных водоемов;

- основные мероприятия по устранению в технологических процессах потери нефти и нефтепродуктов;

- подбор условий и разработка методов извлечения ценных продуктов из нефтяных отходов НПЗ;

- утилизация щелочных отходов НПЗ от очистки топлив.

Методы исследования. Использован комплекс современных и классических методов исследования нефтяного сырья, нефтепродуктов, нефтяных отходов нефтеперерабатывающих заводов, включая ГОСТы на исходные и отработанные нефтепродукты.

Научная новизна. Охарактеризованы всеми физико-химическими методами нефтяные отходы нефтепереработки, производственные сточные воды НПЗ и установлено их влияние на окружающую среду.

На основе теоретических основ и проведенных экспериментальных работ сделан подбор условий и разработаны методы извлечения ценных компонентов из нефтяных отходов нефтепереработки и конкретизировано направление решения таких вопросов.

Практическая значимость результатов исследования. Отработаны основные параметры утилизации щелочных отходов нефтепереработки от очистки нефтяных топлив, осуществленных извлечением различными растворителями. Определены физико-химические характеристики выделенных кислородсодержащих соединений, в частности, фенолов. Подобраны условия их анализа хроматографическим путем и показаны пути их рационального использования.

Структура и объем работы: диссертация состоит из введения, четырех глав: первая глава – литературный обзор по теме диссертации и три главы экспериментальной работы, обсуждения полученных результатов и списка использованной литературы.

Работа изложена на 76 страницах компьютерного текста, включает 7

рисунков и 8 таблиц. Список использованной литературы состоит из 62 наименований отечественной и зарубежной литературы.

ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИЕ ЗАВОДЫ

КАК ИСТОЧНИК ЗАГРЯЗНЕНИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Объем и качество потребляемой в технологическом процессе воды и состав отводимых в открытые водоемы сточных вод зависят от технологии производства [2-5], вида выпускаемой продукции, уровня технического оснащения предприятия и внутри- и внезаводских очистных сооружений и установок. Особенностью предприятий нефтеперерабатывающей промышленности является то, что сточные воды образуются, как правило, не от изолированных производственных процессов или агрегатов, а являются совокупностью потоков, собираемых от предприятия в целом [6,7]. В связи с этим эффективными являются технологические мероприятия, существенно изменяющие не только качественный состав сточных вод, но и их объем. Так, заменив при обезвоживании нефти анионоактивные ПАВ на неионогенные, в несколько десятков раз снизили концентрацию нефти в сточных водах после установок электрообессоливания; в результате повторного использования воды II ступени обессоливания нефти в I ступени сократили на 4-6% объем сточных вод второй системы промышленной канализации. Организацией отдельных канализационных систем (разделение сетей) удалось вернуть в систему оборонного водоснабжения до 97-98% воды [8,9].

Из перспективных технологических мероприятий, внедряемых на нефтеперерабатывающих заводах (НПЗ) в настоящее время и закладываемых в проекты строительства новых и реконструкции старых предприятий, следует в первую очередь назвать освоение агрегатов большой мощности [9] и использование в оборотных системах биохимически очищенных сточных вод. Внедрение новых технологических решений сопровождается высоким экономическим эффектом за счет лучшего использования сырьевых ресурсов, большого выхода продукции, расширения ее ассортимента и т. д. [10]. В ряде случаев это одновременно решает и проблему охраны окружающей среды [10-12].

I.1. Характеристика технологии производств НПЗ как источника загрязнения водных ресурсов

Современные НПЗ делятся на: топливные и топливно-масляные, топливные и топливно-масляные с нефтехимическим производством [13]. Технология переработки нефти и имеющиеся в ней различия в зависимости от профиля производства, глубины переработки нефти и ассортимента конечных продуктов определяют и отходы заводов [14,15]. Основные технологические процессы переработки нефти включают: подготовку нефти, ее обезвоживание и обессоливание; атмосферную и вакуумную перегонку; деструктивную переработку (крекинг, гидрогенизацию, изомеризацию); очистку светлых продуктов; получение и очистку масел [16].

Расход воды для производственных целей и объем сточных вод возрастает с глубиной переработки нефти. Содержание же различных загрязняющих веществ в сточных водах определяется качеством перерабатываемой нефти, технологией ее переработки и качеством конечных продуктов производства. Наибольший расход воды отмечается на стадии подготовки нефти, в процессе ее обезвоживания и обессоливания.

Электрообессоливание и обезвоживание нефти. Нефти, поступающие с нефтепромыслов, содержат до 2% воды и до 0,5% солей. Однако для переработки пригодна нефть, в которой не более 0,0005% солей и 0,1% воды. Поэтому нефть, поступающая на НПЗ, вначале подвергается обезвоживанию и обессоливанию на специальных электрообессоливающих установках ЭЛОУ [17,18]. В сырую нефть добавляют воду, затем разделяют образовавшуюся эмульсию в две ступени: первая - термическое отстаивание при 75-80°C; вторая - разрушение эмульсий и обезвоживание в электродегидротаторах. Для разрушения стойкой эмульсии в процессе обезвоживания и обессоливания нефти используют деэмульгаторы: ОП-7, ОП-10, диссольван, ОЖК и др.

Вода, отделившаяся на установках ЭЛОУ, отводится в специальную сеть канализации. В ней содержатся соли, нефть, сернистые соединения и другие вещества, находящиеся в сырой нефти в виде примесей.

Атмосферная и вакуумная переработка нефти. Первичным технологическим процессом переработки нефти является прямая перегонка на атмосферно-вакуумных трубчатках (АВТ) с получением светлых дистиллятов и масляных фракций. Нефть после ЭЛОУ проходит теплообменники, затем подогревается в печи атмосферной части установки АВТ и подается в атмосферную ректификационную колонну, где происходит разделение нефти с получением легких продуктов. Светлые продукты атмосферной колонны - бензин, керосин и дизельное топливо - охлаждаются, конденсируются в теплообменниках и конденсаторах. Остаток нефтепродуктов с низа атмосферной колонны поступает через трубчатую печь вакуумной части в вакуумную колонну, где в результате перегонки в вакууме получают масляные дистилляты и кубовый остаток. При первичной перегонке нефти имеет место разложение сернистых соединений. Часть из них переходит в светлые дистилляты, загрязняя последние, а часть - в газы и остаток нефтепродуктов [19].

Вакуум в барометрических конденсаторах смешения вакуумных колонн АВТ создается за счет непосредственного соприкосновения воды с парами нефтепродуктов и газами. В результате отработанная вода загрязняется парами нефтепродуктов и сероводородом. В настоящее время на небольшом числе установок АВТ во избежание образования загрязненных сточных вод барометрические конденсаторы смешения заменяют на конденсаторы поверхностного типа, где соприкосновения воды с нефтепродуктами нет.

При прямой перегонке нефти образуются продукты двух типов: дистиллятные (бензин, керосин, лигроины, дизельное топливо, соляровые масла) и остаточные (мазуты, гудроны, газойль). Мазуты частично используются как топливо.

Из-за агрессивности сернистых соединений к технологическому оборудованию из металла их присутствие в товарных нефтепродуктах не допускается. Очищают нефтепродукты от соединений серы промывкой водным раствором щелочи (едкий натр). При этом из нефтепродуктов в щелочной раствор переходят сероводород, меркаптаны и другие сернистые соединения, а также

фенолы. После многократного использования щелочной раствор, содержащий большое количество сернистых соединений, а также другие загрязняющие вещества, сбрасывается в специальную сеть - сеть сернисто-щелочной канализации.

Таким образом, на стадии атмосферно-вакуумной переработки нефти образуются сточные воды двух видов: сернисто-щелочные при очистке нефтепродуктов от сернистых соединений и сточные воды после барометрических конденсаторов смешения. И в тех, и в других содержатся нефть, нефтепродукты и соединения серы.

Деструктивная переработка нефти. При глубокой переработке нефти остатки прямой перегонки подвергаются крекингу и пиролизу [19]. Известны различные виды крекинга: каталитический крекинг, протекающий в присутствии катализаторов (хлористый (алюминий, алюмосиликаты); гидрогенизационный крекинг в атмосфере водорода (гидрогенизация), где в качестве сорбента используется глина; дегидрогенизационный крекинг, сопровождающийся массивным выделением водорода; окислительный крекинг в атмосфере кислорода или воздуха. Основное развитие на современных НПЗ получает гидрогенизационный крекинг.

На установках каталитического крекинга продукты прямой перегонки нефти после АВТ подвергаются прямому расщеплению молекул тяжелых углеводородов с целью получения высокооктановых бензинов и индивидуальных ароматических углеводородов. Процесс ведется при высоких температурах и давлениях. Очистка жидких продуктов проводится также щелочью. Охлаждение и конденсация готовых продуктов ведется с помощью воды в поверхностных конденсаторах и холодильниках. Вода при этом нагревается до 70-80°C. Загрязнение нефтепродуктами охлаждающей воды возможно лишь при неисправности и негерметичности аппаратов.

При глубокой переработке нефти с применением процессов крекинга образуются: газообразные углеводороды с высоким содержанием нейтральных углеводородов, которые направляются в качестве сырья на нефтехимические

производства НПЗ для последующего синтеза в спирты, гликоли, производные гликолей и пр.; жидкие дистилляты — крекинг-бензин, ароматические углеводороды (например, бензол, толуол); из жидких продуктов, получаемых при пиролизе нефти, на нефтехимических предприятиях получают ряд других соединений (изопрен, сырье для синтетического волокна и др.); твердые продукты разложения – неперегоняющийся остаток (кокс).

Кроме воды, используемой для охлаждения готовых продуктов при их конденсации, в канализацию сбрасывается и вода из водоотделителей. Последняя образуется главным образом в результате конденсации водяного пара, поступающего в аппараты установки, так называемые технологические конденсаты. Из-за непосредственного контакта с нефтепродуктами в технологическом конденсате могут содержаться значительные концентрации углеводородов, а при переработке сернистых и высокосернистых нефтей также сульфиды аммония и фенолы.

Очистка нефтепродуктов. Для очистки нефтепродуктов применяют кислотную и щелочную очистку и промывку [20]. При кислотной очистке (периодической и непрерывной) легкие фракции нефти обрабатываются в специальных аппаратах с мешалками. Затем их нейтрализуют, промывают водой и подвергают щелочной обработке. В результате очистки получается много отходов - кислых гудронов, щелочных сточных вод, обезвреживание и утилизация которых затруднительны. Однако в настоящее время решение этой проблемы чрезвычайно важно для защиты окружающей среды от загрязнения.

Кроме общих методов очистки нефтепродуктов применяют специальные методы, например обессеривающие методы, из которых наиболее перспективным считают каталитической гидрогенизации, очистка с помощью селективных растворителей и др.

Повышение качества нефтепродуктов достигается и добавкой присадок. Используют присадки, снижающие склонность моторного топлива к самоокислению и смолообразованию (так называемые ингибиторы окисления моторного топлива, антиокислители). Ингибиторы моторного топлива

разнообразны, их ассортимент изменяется и пополняется. Применяют присадки, повышающие антидетонационные свойства моторного топлива (антидетонаторы), среди которых наиболее высоким эффектом по своему действию обладают некоторые металлоорганические соединения (тетраэтилсвинец, соединения марганца).

Получение и очистка масел. Сырьем для производства масел служат масляные погоны, полученные с установок АВТ [21]. Для удаления из масляных фракций минеральных примесей (сернистые, азотистые, асфальто-смолистые вещества и другие нежелательные для масла компоненты) их подвергают очистке с помощью растворителей на специальных установках. К ним относятся установки: деасфальтизации масел пропаном, депарафинизации масел в среде ацетон - бензол - толуол, гидроочистки масел и контактной очистки отбеливающими глинами.

На установке деасфальтизации жидкий пропан растворяет асфальто-смолистые вещества, содержащиеся в масляных погонах АВТ. Эти вещества оседают в осадок и отделяются. На этой установке нефтепродукты могут попадать в канализацию через неплотности сальников насосов или в результате других неисправностей, при мытье полов.

На установках селективной очистки масел и деасфальтизата от смолистых веществ и других примесей фенолом загрязнение сточных вод возможно только за счет сброса в канализацию смывов с полов насосной станции, а также через неплотности в аппаратуре.

На установке депарафинизации при нормальной работе технологического оборудования загрязнения незначительны. Однако при авариях и пропусках через неплотности возможно попадание в канализацию нефтепродуктов с высокой температурой застывания (гач, петролатум), а также растворителей и др.

При правильной эксплуатации установок гидроочистки масел попадание нефтепродуктов в сточные воды исключено. Сброс в канализацию масляных компонентов возможен лишь при авариях и через неплотности соединений трубопроводов.

Значительное количество загрязнений поступает в сточные воды НПЗ из резервуарных парков и при ремонте оборудования.

Дополнительным источником загрязнения канализации нефтепродуктами и механическими примесями являются дождевые и талые воды, в которых содержание различных веществ может достигать следующих величин:

№	Различные вещества	Дождевые воды	Талые воды
1	Взвешенные вещества, мг/л	2000	4500
2	Эфиروизвлекаемые соединения, в пересчете на нефтепродукты, мг/л	100	28
3	Плавающий мусор, м ³ на 1000 га	0,2	0,3

Характеристика и состав сточных вод

Таким образом, производственные сточные воды на НПЗ образуются практически на всех технологических установках [22,23]. В зависимости от источников образования их подразделяют на следующие (табл. 1).

I. Нейтральные нефтесодержащие сточные воды. Они составляют основную часть воды первой системы промышленно-ливневой канализации. К ним относятся сточные воды, получающиеся при конденсации, охлаждении и водной промывке нефтепродуктов (кроме вод барометрических конденсаторов АВТ), после очистки аппаратуры, смыва полов производственных помещений, от охлаждения втулок сальников насосов, дренажные воды из лотков технологических аппаратов (кроме вод от узлов управления при сырьевых парках), фундаментальных приемков аппаратов и насосов, а также ливневые воды с площадок технологических установок. В этих водах присутствует преимущественно нефть в виде эмульсии. Ее концентрация достигает 5-8 г/л, а общее содержание солей 700-1500 мг/л. Сравнительно невысокое содержание солей позволяет использовать сточные воды после соответствующей очистки для пополнения систем оборотного водоснабжения.

II. Солесодержащие сточные воды (стоки ЭЛОУ) с высоким содержанием эмульгированной нефти и большой концентрацией растворенных солей (в основном хлористого натрия). Они поступают от электрообессоли-

вающих установок и сырьевых парков. К ним также относятся дождевые воды с территории указанных объектов. Предельно допустимое содержание нефтепродуктов в них без учета аварийных сбросов не должно превышать 10 г/л. Исследования стоков с установок ЭЛОУ показывают, что содержание нефти в отдельных пробах может достигать до 30 г/л, что связано с негерметичностью технологического оборудования и дефектами в эксплуатации. Содержание солей в водах этой группы зависит главным образом от качества нефтей, поступающих на завод [5, 6],

III. Сернисто-щелочные сточные воды получают от защелачивания светлых нефтепродуктов и сжиженных газов. В процессе щелочной очистки из нефтепродуктов удаляются главным образом сероводород, меркаптан, фенолы и нафтеновые кислоты.

В соответствии с технологическими требованиями состав сернисто-щелочных сточных вод должен быть следующим: ХПК—до 85000 мг O_2 /л, БПК_{полн}— до 75000 мг O_2 /л, сульфиды (в пересчете на H_2S) до 26000 мг/л, серы общей до 35000 мг/л, фенолы летучие до 5000 мг/л, нефтепродукты до 3000 мг/л, общая щелочность (в пересчете на NaOH) 10000 мг/л, pH - 14.

Однако состав этой категории сточных вод может значительно отличаться от установленных нормативов (см. табл. 1). Периодичность сброса отработанных щелочей в сернисто-щелочную канализацию на различных заводах колеблется от 2 до 45 дней в зависимости от типа технологических установок и их мощности, принятого режима переработки нефти, качества получаемого исходного сырья, схемы защелачивания, гидравлической нагрузки на щелочные отстойники и ряда других факторов. Средне-суточный сброс этих вод (без учета промывных вод) колеблется от 0,0009 до 0,0019 м³ на 1т перерабатываемой нефти.

IV. Кислые сточные воды от цеха регенерации серной кислоты образуются в результате неплотностей соединений в аппаратуре, потерь кислоты из-за коррозии аппаратуры и содержат в своем составе до 1 г/л серной кислоты.

V. Сероводородсодержащие сточные воды поступают в основном от барометрических конденсаторов смещения. При замене барометрических конденсаторов смещения на поверхностные объем их сокращается в 40-50 раз.

Кроме барометрических вод, сероводород содержится и в так называемых технологических конденсатах установок АВТ, каталитического крекинга, замедленного коксования, гидроочистки и гидрокрекинга, но в этих сточных водах, кроме сероводорода, присутствуют фенолы и аммиак.

При объединении НПЗ и нефтехимических производств появляются сточные воды, загрязненные продуктами нефтехимического синтеза. Состав их обусловлен видом получаемой продукции. Так, сточные воды производств БВК из жидких нефтяных парафинов имеют БПК_{полн.} до 1000 мг O₂/л, ХПК-2200 мг O₂/л, pH 4,8—5,6 [24].

Из других источников образования сточных вод следует отметить сточные воды от этилосмесительных установок и эстакад по наливу этилированных бензинов, в которых содержатся до 10 мг/л нефтепродуктов, а также кислые сточные воды от цехов синтетических жирных кислот [25,26].

Таким образом, в сточные воды НПЗ попадает большое количество органических веществ, из которых наиболее значимы конечные и промежуточные продукты перегонки нефти, нефть, нафтеновые кислоты и их соли, деамульгаторы, смолы, фенолы, бензол, толуол. В сточных водах содержится также песок, частицы глины, кислоты и их соли, щелочи.

Приведенные данные показывают, что содержание отдельных соединений в сточных водах колеблется в широких пределах, например, содержание фенолов и нефти в сернисто-щелочных сточных водах. Наиболее опасными для биологических очистных сооружений и водоемов являются сульфиды и сульфогидраты, присутствие которых в воде водоемов хозяйственно-питьевого, рыбохозяйственного и культурно-бытового водопользовании не допускается.

Нефть и нефтепродукты в производственных сточных водах содержатся в растворенном, коллоидном и эмульгированном состояниях. Большинство растворенных в воде органических веществ как правило, определяются суммарно

Таблица 1

Характеристика сточных вод нефтеперерабатывающих заводов

№	Виды сточных вод	Концентрация веществ, мг/л					БПКполн. мг О ₂ /л	ХПК, мг О ₂ /л	рН
		фенол	взвешенные вещества	нефте- продукты	сульфиды	общая минерализа- ция			
1	Нефтесодержащие нейтральные	-	100-300	1000-8000	-	700-1500	150-300	300-500	7,2-7,5
2	Солесодержащие (стоки ЭЛОУ)	10-20	300-800	1000-10000	30000-40000	30000-40000	800-1500	2000-5000	7,2-8,0
3	Сернисто-щелочные	6000-12000	300	8000-14000	30000-50000	-	65000-95000	100000-150000	13-14
4	Кислые	-	-	2500	-	-	-	-	2-4
5	Сероводородсодержащие	4-5	300-400	10000-15000	300-500	-	2500-3500	-	5-6
6	Стоки цеха СЖК	-	100-1500	100-500	-	-	4000-15000	9000-20000	2-4

Таблица 2

БПК_{полн.} и ХПК органических соединений (мг О₂ на 1 мг вещества)

Вещество	БПК _{полн.}	ХПК	Вещество	БПК _{полн.}	ХПК
Органические кислоты и их соли			Углеводороды		
Адипинат натрия	1,02	1,272	Бензол	1,15	3,02
Акриловая	0,83	1,33	Бензин (крекинг)	0,11	3,54
Альгинат натрия	0,4-0,58	0,65-0,84	Мазут (кретинг-остаток)	0,33	3,3-3,65
Бензойная	1,61	1,965	Нефть		
Валериановая	1,38	2,0	туймазинская	0,43	3,58-4,3
Гликолевая	0,453	0,631	балаханская	0,3	3,00-3,6
Дихлоруксусная	0,2	0,372	ишимбаевская	0,31	3,1-3,72
Канифолевое масло (раствор смоляных кислот, в основном абиетиновой кислоты)	1,2	2,2	Толуол	1,1	1,87
Масляная	1,4	1,78-1,82	Фенол и его соединения		
Метакриловая	1,09	1,67	<i>n</i> - Гидрохинон	0,458	1,89
Монохлоруксусная	0,3	0,592	Крезолы	1,56	2,52
Муравьиная	0,276	0,35	<i>o</i> -Пирокатехин	1,465	1,89
Натриевая соль 2,4-дихлорфеноуксусной кислоты	0,75	1,05	<i>m</i> - Резорцин	1,495	1,89
Пальмитиновая	2,03	2,87	Трихлорфенолят меди	0,7	0,843
Пропионовая	1,132	1,51	<i>n</i> -Триоктилфенол	1,103	2,52-2,95
Стеариновая	1,79	2,94	Фенол	1,18	2,38
<i>o</i> - Сульфобензойная	0,118	1,11	Поверхностно-активные вещества		
Терефталевая	1,15	1,44	Алкилсульфонат	0,738	1,968
2,4,5-трихлорфеноуксусная	0,17	0,97	ОП-10	0,67	2,12
Уксусная	0,86	1,065	Сульфанол НП-3	1,15	2,37
Формиат натрия	0,177	0,216	Сульфанол НП-1	0,064	2,057
Фталевая	1,0	1,44	Хлорный сульфанол	0,719	1,946
			Меркаптаны		
			<i>трет</i> - Додecilмеркаптан	2,25	3,19

через биохимическое потребление кислорода или химическое (бихроматное) потребление кислорода пробой воды. Экспериментально установленные показатели биохимического (БПК) и химического (ХПК) потребления кислорода, для отдельных органических веществ приведены в табл. 2.

Общее количество сточных вод, образующихся на НПЗ, зависит от ряда факторов, важнейшим из которых является продувка систем оборотного водоснабжения.

I.2. Производственные сточные воды и их характеристика

На предприятиях нефтяной промышленности производственные сточные воды образуются при различных производственных процессах: добыче (на нефтепромыслах), переработке (на нефтеперерабатывающих заводах), транспортировке и хранении нефти и нефтепродуктов (на нефтебазах). К производственным сточным водам относятся также пластовые воды нефтяных месторождений, извлекаемые из недр вместе с нефтью. К ним же следует отнести балластную и промывочную воды из нефтеналивных судов и барж, воду от обработки нефтяных цистерн на промывочно-пропарочных станциях железнодорожного транспорта, а также сточную воду перекачивающих станций магистральных нефтепроводов и продуктопроводов [27].

Дождевые и снеговые воды, стекающие с территории промышленных предприятий, являются также одним из видов сточных вод.

Хозяйственно-фекальные, или бытовые, воды от санитарных приборов административных и хозяйственных зданий и бытовых помещений производственных зданий, а также от мытья полов этих зданий и помещений составляют самостоятельный вид сточных вод, к ним относятся и воды душевых.

В зависимости от происхождения сточные воды разделяются на три основных вида: производственные, атмосферные и бытовые. Все эти воды должны поступать в канализацию. Поступление их в канализацию допускается только через колодцы, имеющие гидравлические затворы.

Нельзя спускать в канализацию отходы производства, не являющиеся

сточными водами, например кислый гудрон, нефтяную грязь, шлам и др. Кислый гудрон создает кислую реакцию среды, в результате чего происходят коррозия материалов и оборудования канализационных сооружений и выход их из строя; основная причина недопустимости спуска его в канализацию заключается в том, что канализационные сооружения не предназначены для приема отходов подобного рода и спуск их в канализацию нарушает ее работу и приводит к чрезмерному загрязнению водоемов. Кислый гудрон следует отводить по отдельному трубопроводу в специальный пруд кислого гудрона с последующим использованием его [28].

Нефтяная грязь, получаемая при очистке сырьевых резервуаров, часто спускается в производственно-ливневую канализацию, ухудшает работу очистных сооружений канализации и по существу переходит при этом из одной емкости (сырьевых резервуаров) в другую (песколовки и нефтеловушки). Нефтеловушки перестают работать как очистные сооружения, что неизбежно приводит к загрязнению водоемов. Кроме того, нефтяная грязь способствует образованию эмульсии в сточной воде.

Чтобы избежать этого, необходимо производить очистку сырьевых резервуаров и удаление грязи из них другими способами. Наиболее рациональным является самостоятельный гидротранспорт нефтяной грязи из сырьевых и других, технологических резервуаров в накопители. Отстоявшаяся вода из накопителей возвращается в канализационную сеть перед нефтеловушками. Это мероприятие позволяет значительно улучшить работу очистных сооружений канализации.

Количество осадка, накапливающегося в сырьевых резервуарах в период между очистками (один раз в год), составляет от 300 до 600 м³ в каждом резервуаре емкостью 5000 т. Такое значительное количество осадка получается за счет большого содержания механических примесей (до 0,4%) в нефти, поступающей на нефтеперерабатывающие заводы с нефтепромыслов в результате недостаточно полной предварительной обработки нефти на нефтепромыслах.

Наиболее правильным является полное удаление механических примесей из

нефти, а также обезвоживание и обессоливание ее непосредственно на нефтепромыслах или на площадках головных насосных станций магистральных нефтепроводов.

Не допускается сброс в канализацию также и шлама от химводоочистки; он должен отводиться самостоятельно в шламонакопители.

I.3. Физико-химический состав производственных сточных вод и методы его определения

Физико-химический состав производственных сточных вод предприятий нефтяной промышленности очень разнообразен и зависит от природы содержащихся в них загрязнений. Загрязнения сточных вод делятся на минеральные, органические и бактериальные.

К минеральным загрязнениям относятся песок, глинистые частицы, растворы минеральных солей и кислот, минеральные масла, а также многие другие вещества, поступающие в сточные воды при предварительной подготовке нефти к переработке и в процессе переработки. Количественный состав минеральных загрязнений определяется концентрацией их в единице объема сточных вод и выражается в мг/л или г/м³.

Органические загрязнения также очень разнообразны, из них нефть является основным загрязнителем производственных сточных вод. Повышенное содержание органических веществ в сточных водах получается также при попадании в них продуктов переработки нефтяных газов (например, синтетических спиртов и др.) или реагентов (например, фенола и др.), участвующих в технологическом процессе переработки нефти и газа [29].

Органические загрязнения сточных вод характеризуются биохимическим потреблением кислорода (БПК). Биохимическим потреблением кислорода сточной водой называется, количество кислорода, выраженное в миллиграммах, требуемое для полного окисления всех находящихся в 1 л сточной воды органических веществ в аэробных условиях в результате происходящих в воде биологических процессов.

Часто прибегают к приемам, условно характеризующим суммарное содержание органических веществ в воде. Одним из таких приемов, получившим широкое распространение, является определение окисляемости воды, т. е. суммарного содержания в воде веществ, способных окисляться в данных условиях. В качестве окислителя используют обычно марганцевоокислый калий (перманганат), окисление проводят по различным методикам на холоду или с подогревом [30].

На холоду окисляются в основном только легко окисляющиеся соединения, такие, например, как Fe^{++} , Mn^{++} , NO_2^- , H_2S , HS^- ; с подогревом, кроме этих соединений, окисляются также содержащиеся в воде органические вещества [31].

При оценке результатов определения окисляемости нужно учитывать возможное влияние Fe^{++} , Mn^{++} , Cl^- и других легко окисляющихся неорганических соединений. Результаты определения окисляемости выражают числом миллиграммов марганцевоокислого калия на 1 л. Окисляемость выражают также в миллиграммах кислорода на 1 л воды; эту величину получают путем условного пересчета по расходу перманганата.

Окисляемость воды является лишь условной характеристикой содержания в воде органических веществ, она может служить для сравнения различных вод, но не указывает ни состава органических веществ, ни действительного их содержания в воде.

По физическому состоянию [32] загрязнения сточных вод делятся на: 1) нерастворимые, находящиеся в виде крупной взвеси, с частицами размером больше десятых долей миллиметра, в виде суспензии, эмульсии и пены; размеры частиц этих примесей составляют от десятых долей миллиметра до 0,1 мк; 2) коллоидные, содержащие частицы размером от 0,1 до 0,001 мк; 3) растворенные — молекулярно-дисперсные частицы (менее 0,001 мк), которые уже не образуют новой фазы; в этом случае система становится однофазной - истинным раствором.

Суспензия или эмульсия [33], в виде которой находятся в сточных водах нерастворенные вещества, может быть грубодисперсной с частицами размером

более 100 мк или тонкодисперсной с частицами размером от 100 до 0,1 мк. Внешний вид тонкой суспензии или эмульсии однороден, неоднородность их обнаруживается только под микроскопом.

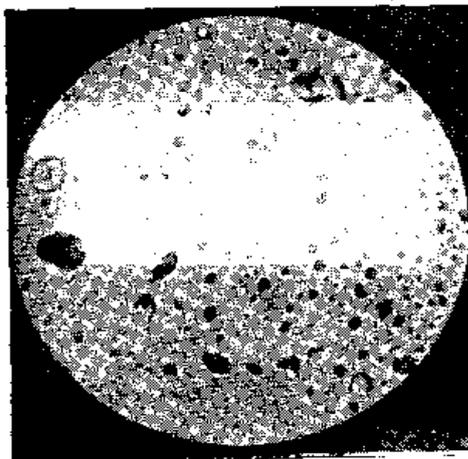


Рис. 1. Капля сточной воды, содержащей 131 мг/л эмульгированных нефтепродуктов (увеличение в 1800 раз)

На рис. 1 показана микрофотография производственной сточной воды нефтеперерабатывающего завода, представляющей собой эмульсию нефти типа «масло в воде». Эмульгированная нефть в воде имеет частицы диаметром от 2 до 100 мк. Наибольшее количество нефтяных частиц имеют диаметр 25 - 60 мк. Количество этих частиц составляет около 70% от всей эмульгированной нефти в воде [34].

Мельчайшие частицы нефти не сливаются друг с другом и поэтому не отделяются от воды, что объясняется высокой дисперсностью этих частиц (2 - 10 мк) [35].

Характер загрязнений и концентрация коллоидных и растворенных веществ в производственных сточных водах, зависящие от рода производства и от получающихся продуктов, очень разнообразны, и поэтому дать их полную общую характеристику невозможно.

В каждом отдельном случае состав производственных сточных вод необходимо определять: а) на действующих предприятиях — по результатам анализов среднесуточных проб сточных вод за продолжительный период времени; б) для вновь проектируемых предприятий — по анализам аналогичных

производств и по данным, полученным от технологов производства, о составе и количестве загрязнений, подлежащих спуску в канализацию. Обычно анализируют сточные воды действующих предприятий из общего стока - нефтепромысла, нефтебазы, промывочно-пропарочной станции и др. Если же есть основания считать, что на предприятии, как, например, на нефтеперерабатывающем заводе, образуются сточные воды различного состава (концентрированные растворы, содержащие вредные и токсические вещества, и т. д.) и очистка общего стока будет представлять собой очень сложную проблему, необходимо исследовать стоки отдельных цехов и установок. Это позволит выявить наиболее загрязненные сточные воды и решить вопрос о целесообразности устройства местных очистных сооружений и осуществлении мероприятий по использованию или отведению сточных вод этих цехов вместе или отдельно с другими сточными водами. Особенно необходимо выделять для самостоятельной обработки сточные воды, содержащие нефтяные эмульсии. После исследования стоков отдельных цехов производят анализ общего стока.

Анализ сточных вод включает следующие определения: температуру, цвет, запах, прозрачность, содержание нефти, осадка по объему и весу, химическое потребление кислорода (ХПК), биохимическое потребление кислорода (БПК), окисляемость, азот общий и аммонийных солей [36].

Химический состав воды характеризуется следующими показателями:

1. общим содержанием солей (сумма весов катионов и анионов);
 2. содержанием катионов: кальция, магния, железа (закисное и окисное), марганца, натрия и калия;
 3. содержанием аниона: бикарбонатного, карбонатного, сульфатного, хлоридного, гидросульфидного, сульфидного;
 4. жесткостью общей, карбонатной и некарбонатной;
 5. реакцией среды (рН);
 6. растворенными газами: H_2S , CO_2 и др.;
 7. содержанием J, Вг, В для минерализованных вод.
- Кроме того, в отдельных случаях применения атомной энергии для мирных

целей необходимо измерять радиоактивность сточных вод научно-исследовательских лабораторий [37].

При исследовании состава производственных сточных вод очень важно устанавливать и такие показатели, как осаждаемость и всплываемость примесей, коагулируемость и фильтруемость сточных вод и их электропроводность, поверхностное натяжение, характеризующие свойства воды и обуславливающие выбор наиболее целесообразных методов очистки сточных вод [38,39].

В очищенных сточных водах определяют также БПК, содержание нитритов, нитратов и растворенного кислорода. Методика выполнения анализов изложена ГОСТ, по которым и должны устанавливаться показатели качества воды.

Температуру и запах воды определяют непосредственно на месте взятия пробы; при определении запаха следует указывать, при каком разведении он исчезает.

Содержание нефти или нефтепродуктов [40] в стоках обычно меняется, и поэтому определение истинного содержания их зависит от правильности отбора пробы, который должен быть автоматическим.

Нефть и нефтепродукты (всплывающие примеси) определяют по объему при отстаивании в течение 15, 30, 45, 60, 75, 90, 120 мин. и выражают в мл/л и затем пересчитывают в мг/л.

Прибор для определения объема всплывающей нефти (рис. 2) представляет собой цилиндрическую трубку, суживающуюся к обоим концам; верхний конец трубки закрыт притертой пробкой, нижний — краном. Суживающиеся концы калиброваны от 1 до 10 мл. К нижнему концу припаян кран, через который выпускают воду, отделившуюся от отстоявшейся нефти. Емкость цилиндра рассчитана на 1 л воды.

Объем всплывшей нефти вычисляют по градуированной верхней узкой части цилиндра.

Количество нефтепродуктов в сточных водах может определяться также весовым, фотоэлектроколориметрическим и пикнометрическим методами.

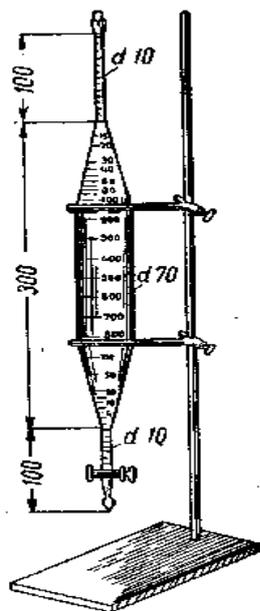


Рис.2. Цилиндр для определения нефти по объему

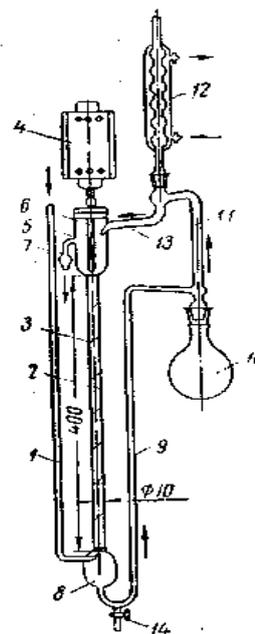


Рис.3. Экстрактор

Весовой метод [41]. Для извлечения нефти из водного слоя 500 мл исследуемой сточной воды наливают в литровую делительную воронку, прибавляют 20 мл растворителя (хлороформа, четырех-хлористого углерода, бензола и петролейного эфира), взбалтывают несколько раз и дают отстояться. Затем растворитель, содержащий нефть и нефтепродукты, сливают в колбу, а воду - в другую делительную воронку. Таким путем нефть извлекают из воды 4-5 раз, до тех пор пока добавляемый растворитель не станет бесцветным.

Для непрерывной экстракции сточной воды из основного потока забирают при помощи небольшой трубки некоторое ее количество и она подается в экстрактор, изображенный на рис. 3.

Сточная вода по трубке 1 поступает в нижнюю часть экстракционной колонки 2, в которой энергично перемешивается с находящимся в ней хлороформом посредством ленточной спиральной мешалки 3, приводимой в действие небольшим электромотором 4 или воздушной турбинкой. Капельки воды поднимаются по колонке и в отстойнике 5 отделяются от хлороформа, образуя слой воды. Вал мешалки (в пределах отстойника) проходит в трубке 6 не передает воде вращательного движения. Отстоявшаяся от хлороформа сточная

вода по трубке 7 удаляется из отстойника в сборную емкость. Нефть из сточной воды извлекается полностью. После дополнительного экстрагирования в сточной воде при помощи фотоэлектроколориметра не обнаруживаются даже следы нефти. Расход воды в экстракционной колонке не должен быть более 150-200 мл/час; если в сточной воде содержится небольшое количество нефти, то скорость может быть увеличена.

Сверху в экстракционную колонку непрерывно поступает и движется вниз хлороформ, навстречу ему поднимаются капельки сточной воды. Благодаря противотоку достигается полнота экстракции. Хлороформ, содержащий нефть, поступает в нижний отстойник 8, где он освобождается от капелек воды и по соединительной трубке 9 поступает в колбу 10, находящуюся в водяной бане, температура которой поддерживается постоянной при помощи терморегулятора.

В колбе 10 хлороформ при 65° отгоняется от нефти. Пары его по трубке 11 поступают в шариковый холодильник 12, где конденсируются. Хлороформ из холодильника по трубке 13 стекает в верхний отстойник 5 экстракционной колонки. Нефть остается в колбе 10. Объем циркулирующего хлороформа в несколько раз больше объема воды, поступающей в экстрактор. Перед включением экстрактора колбу 10, экстракционную колонку 2, нижний отстойник 8 и соединительную трубку 9 заполняют чистым хлороформом.

Содержание нефти в хлороформе определяют периодически в зависимости от содержания нефти в сточной воде, но не чаще чем через 6—12 час. После каждого определения экстрактор выключают и по охлаждению снимают колбу с хлороформом. Содержимое колбы переливают в мерный цилиндр, в который через кран 14 сливают также хлороформ из экстракционной колонки, нижнего отстойника и соединительной трубки. Воду, оставшуюся в экстракторе, сливают в сборную емкость сточной воды, прошедшей экстрактор. После этого колбу устанавливают на место и экстрактор снова включают.

В растворитель, содержащий нефть, добавляют около 5 г свежепрокаленного хлористого кальция и пробу оставляют на 12 час. Обезвоженную вытяжку фильтруют через обезжиренный фильтр во взвешенную колбу объемом 50 мл.

Растворитель отгоняют. Нефть, оставшуюся в колбочке, подсушивают в эксикаторе и взвешивают.

Концентрацию нефти вычисляют по формуле

$$C = 1000 \frac{(a-b)W}{Vq} \text{ мг/л,}$$

где a - вес колбы и нефти, оставшейся после отгонки хлороформа, в г; b - вес чистой колбы в г; W - объем содержащего нефть хлороформа в мл; V - объем содержащего нефть хлороформа, взятого для отгонки, в мл; q - количество экстрагированной сточной воды в л.

Точность определения весовым методом составляет $\pm 5\%$. Его можно применять, когда содержание нефтепродуктов в исследуемой воде больше 100 мг/л. При меньшем содержании нефтепродуктов рекомендуется определять нефть и окрашенные (темные) нефтепродукты фотоэлектроколориметрически.

Фотоэлектроколориметрическое определение нефти и окрашенных нефтепродуктов в сточной воде [42] заключается в том, что нефть из сточной воды извлекают растворителем и фотоэлектроколориметром измеряют оптическую плотность окрашенного нефтью раствора.

Устройство фотоэлектроколориметра основано на законах светопоглощения. На рис. 4 приведена схема фотоэлектроколориметра.

Фотоэлектроколориметр приводят в нулевое положение; для этого предварительно в обе кюветы прибора наливают растворитель, который в дальнейшем будет основой окрашенных растворов. Затем в правую кювету прибора наливают исследуемый раствор с нефтью, имеющий окраску. Так как в этом случае потоки света, проходящие через кюветы, будут неодинаковыми, то стрелка нулевого прибора (гальванометра) отклонится. Для приведения стрелки гальванометра в нулевое положение требуется увеличить световой поток; по его увеличению и можно измерить оптическую плотность раствора, содержащего нефть.

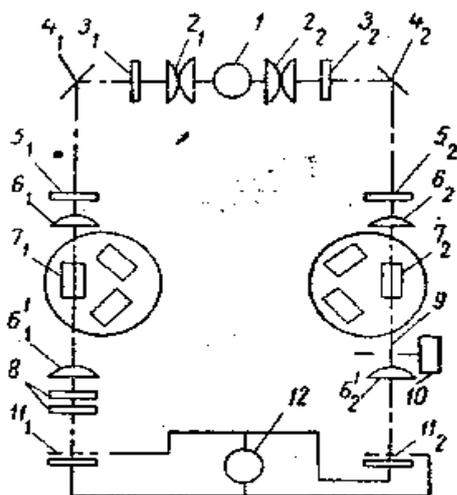


Рис.4. Принципиальная схема фотоэлектроколориметра ФЭК-М.

1- лампа осветителя; 2₁, 2₂- конденсаторы; 3₁, 3₂ – теплозащитные стекла; 4₁, 4₂ – зеркала; 5₁, 5₂ – светофильтры; 6₁, 6₂- линзы; 7₁, 7₂- стеклянные кюветы с 8-нейтральными фотометрическими клиньями (первый для грубой, второй для точной настройки); 9- измерительная щелевая диафрагма; 10- отсчетная шкала; 11₁, 11₂ – селеновые фотоэлементы; 12- гальванометр

Содержание нефти в сточной воде вычисляют по формулам, выражающим зависимость между оптической плотностью растворителя и концентрацией нефти в сточной воде. Для фотоэлектроколориметра ФЭК-М, растворителя хлороформа ж нефти данного нефтяного месторождения эта зависимость выражается следующими расчетными формулами, выведенными на основе обработки экспериментальных данных методом наименьших квадратов для кюветы с рабочей длиной 20 мм; для бавлинской нефти $C = a (6,25 \times D_{20} - 0,05)$ мг/л, для сталинградской нефти $C = a (13,58 D_{20} - 0,21)$ мг/л и для сураханской нефти $C = a (56,11 D_{20} - 1,11)$ мг/л, где C – содержание нефти в сточной воде; a - объем растворителя, израсходованного на экстракцию нефти из пробы сточной воды объемом 100мл; D_{20} - оптическая плотность растворителя, содержащего нефть (индекс показывает рабочую длину кюветы).

При пользовании кюветами с рабочей длиной 20, 10 и 5 мм можно определять содержание нефти в сточной воде от 3—5 до 600 мг/л без разбавления экстракта. Для определения небольших количеств нефти, содержащейся в воде, следует пользоваться кюветами большей рабочей длины.

Пикнометрический метод [40] заключается в экстрагировании нефти и

нефтепродуктов из сточной воды четыреххлористым углеродом. Этот метод основан на большой разнице плотностей четыреххлористого углерода и нефтепродуктов, которая пропорциональна концентрации нефтепродуктов и равна разности между весом равных объемов чистого четыреххлористого углерода и экстракта нефтепродуктов в этом же растворителе, определенных в строго установленных условиях.

Вес нефтепродуктов в исследуемой пробе сточной воды в z равен объему четыреххлористого углерода, эквивалентному объему нефтепродуктов, извлеченных при экстракции из сточных вод. Плотность четыреххлористого углерода, насыщенного водой, $\delta=1,59$. При этом вес замещенного нефтепродуктами четыреххлористого углерода при экстракции пробы сточной воды равен $1,59 \times \delta$.

Потеря в весе четыреххлористого углерода составит разницу между весом замещенного в растворе четыреххлористого углерода и весом извлеченных нефтепродуктов.

Для расчета результатов анализа пользуются следующей преобразованной формулой:

$$x = \frac{(A - A_1) \rho}{1,59 - \rho},$$

где x — содержание нефтепродуктов в сточной воде в г; A — вес чистого, насыщенного водой четыреххлористого углерода в определенном объеме в г; A_1 — вес равного объема экстракта в г; δ - плотность нефтепродукта.

Обычно содержание нефтепродуктов в сточных водах выражают в мг/л, а объем анализируемого образца воды V в мл, тогда расчетная формула примет вид:

$$x = \frac{(A - A_1) 1000 \cdot 1000 \rho}{(1,59 - \rho) V} \text{ мг/л.}$$

Так как среднюю плотность нефтепродуктов в анализируемом стоке определяют ранее, то все известные величины принимаются за постоянную величину K и окончательная расчетная формула имеет следующий вид:

$$x = \frac{A - A_1}{V} K \text{ мг/л,}$$

где

$$K = \frac{q \cdot 10^6}{1,59 - q}.$$

Достаточно точные результаты можно получить, если известна плотность нефтепродуктов в данном виде сточных вод.

Определение окисляемости. Часто применяемый для определения окисляемости (по Кубелю) перманганатный метод неточен, так как перманганат в этих условиях окисляет не все органические вещества и не полностью. Однако и этот условный метод, все же можно применять для получения сравнительных данных, при анализе сточных вод, содержащих легко окисляемые вещества.

Для более полной оценки содержания органических веществ в производственных сточных водах окисляемость определяют другими методами. Наиболее точно окисляемость определяется бихроматным методом. Органические вещества окисляют 0,4 н раствором бихромата калия в кислой среде.

Определение механических примесей. Механические примеси (грубодисперсные вещества) определяют в средней пробе воды чаще всего фильтрацией через мембранный фильтр [40].

Прибор для фильтрования представляет собой склянку емкостью 300-500 мл с отводной трубкой для отсасывания. Склянку закрывают каучуковой пробкой, имеющей сквозное отверстие и вверху неглубокую выемку диаметром 25 мм, куда плотно вставлена или пластинка из органического стекла с просверленными отверстиями, или бронзовая частая сетка. Над отверстием имеется стеклянный цилиндр без дна высотой 12-15 см, диаметром 30 мм, с небольшим раструбом вверху и небольшим утолщением нижнего края. Цилиндр прижимает к пробке фильтр; он укреплен при помощи пружинного замка из стальной проволоки.

Подготовленный фильтр, высушенный в течение 1 часа в сушильном шкафу при 60°, взвешенный на аналитических весах и помеченный карандашом,

вкладывают в прибор и фильтруют через него 100-500 мл исследуемой воды (объем воды зависит от количества грубодисперсных веществ). Если фильтрат недостаточно прозрачен, его вторично пропускают через тот же фильтр. Необходимый вакуум в фильтровальном приборе достигается при помощи водоструйного или масляного насоса.

Приставший к стенкам прибора осадок смывают на фильтр порциями фильтрата. По окончании фильтрования фильтр с осадком подсушивают сначала на воздухе, а затем в сушильном шкафу при 60° в течение 1 часа, после чего взвешивают. Содержание грубодисперсных веществ рассчитывают по формуле

$$x = \frac{(a-b) 1000}{V}, \quad (2)$$

где x - содержание грубодисперсных веществ в мг/л; a - вес мембранного фильтра с осадком в мг; b - вес мембранного фильтра до опыта в мг; V - объем профильтрованной анализируемой воды в мл.

Содержание грубодисперсных веществ определяют по формуле

$$x' = \frac{(c-d) 1000}{V}, \quad (3)$$

где x' - содержание грубодисперсных веществ в мг/л; c — вес фарфорового тигля с веществом в мг; d — вес пустого фарфорового тигля в мг; V — объем профильтрованной анализируемой воды в мл.

Количество осадка определяют в коническом сосуде или цилиндре емкостью 1 л, нижняя часть которого градуирована. Объем осадка измеряют через 15, 30, 60, 90 и 120 мин.

Осадок состоит из нерастворимых веществ и характеризуется большой влажностью. Объем осадка в зависимости от его влажности можно определять по уравнению

$$W_2 = W_1 \frac{100 - p_1}{100 - p_2}, \quad (4)$$

где W_1 - объем осадка влажностью p % в л или мг; W_2 — объем осадка

влажностью p_2 % в л или m^3 .

В производственных сточных водах характер взвешенных веществ, а следовательно, и вид осадка могут быть самыми разнообразными.

Реакция сточных вод является очень важным показателем, характеризующим кислотность или щелочность этих вод.

Производственные сточные воды нефтеперерабатывающих заводов в зависимости от рода производства и характера технологического процесса отдельных цехов могут иметь различную реакцию — от сильно выраженной кислой ($pH < 4$) до сильно щелочной ($pH > 10$).

Кислые воды корродируют материал сооружений. Сильнокислые сточные воды приходится предварительно нейтрализовать, после чего только они могут быть направлены на очистные сооружения или спущены в водоем.

При анализе также определяют содержание в сточных водах сульфатов, хлоридов, серо- водорода (свободного и связанного) и других характерных ингредиентов — йода, брома, бора, а также ядовитых веществ (нафтеновых кислот, тетраэтилсвинца и др.).

ГЛАВА II. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА СТОЧНЫХ ВОД НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИХ ЗАВОДОВ

На территории нефтеперерабатывающих заводов, как и на нефтепромыслах, подлежат отведению производственные, атмосферные и бытовые сточные воды. Производственные сточные воды образуются в результате обезвоживания нефти, поступающей на переработку с содержанием воды до 2%, а иногда и более, за счет воды, использованной при переработке нефти и ее продуктов.

Нефтеперерабатывающие заводы относятся к промышленным предприятиям с очень высоким потреблением воды [43]. Современный нефтеперерабатывающий завод расходует сотни миллионов кубических метров воды в год.

Расход воды на переработку 1 т нефти при температурном перепаде подаваемой и отводимой воды 25° составляет в среднем при топливной схеме переработки нефти 30—40 м³, при топливно-масляно-парафиновой схеме переработки нефти 50—60 м³ и при комплексной переработке нефти и газа с изготовлением синтетических продуктов (нефтехимические заводы) 100—120 м³. Сюда не входит вода, потребляемая ТЭЦ завода, вместе же с ТЭЦ расход воды на нефтеперерабатывающих заводах увеличивается до 125 м³ на 1 т нефти.

Основное количество воды, в среднем 90% (с колебаниями от 88 до 92%), расходуется на конденсацию и охлаждение нефтепродуктов в поверхностных аппаратах (конденсаторах и холодильниках) через металлическую стенку, конденсацию пара, охлаждение цилиндров компрессоров и рубашек насосов. Вода при этом только нагревается до 45°, а не загрязняется, так как не соприкасается с нефтью и нефтепродуктами. Однако при неисправности аппаратуры, неплотности фланцевых соединений и т. д. в воду может попасть некоторое количество нефтепродуктов. Вода, применяемая для конденсации и охлаждения нефтепродуктов через металлическую стенку, относится к группе условно чистых вод и должна быть полностью использована для оборотного водоснабжения.

Расход воды на конденсацию пара для создания вакуума в барометрических конденсаторах смешения вакуумных колонн атмосферно-вакуумных трубчаток

(АВТ) путем непосредственного соприкосновения воды с парами нефтепродуктов и газов составляет в среднем 2,5%. Вода, нагреваясь, загрязняется нефтепродуктами, а при переработке сернистой нефти еще и сероводородом.

На промывку продуктов, приготовление раствора реагентов и др. расходуется около 1% воды, которая загрязняется нефтепродуктами, парафином и жирами. Эту воду отводят в систему канализации завода.

Расход воды на прочие нужды составляет около 6,5% от общего потребления воды заводом. Часть этой воды (около 3,5%) поступает в систему оборотного водоснабжения для продувки и пополнения потери воды на испарение и унос ветром в охладительных сооружениях, остальная вода используется для промывки технологических аппаратов, лотков резервуаров, полов в зданиях технологических установок и насосных станций, а также рабочих площадок сливных и наливных эстакад. Эта вода относится к группе загрязненных сточных вод и поступает в канализацию, составляя общий сток завода.

Состав загрязненных производственных сточных вод нефтеперерабатывающих заводов весьма разнообразен и определяется наличием в них тех или иных примесей (загрязнений) в зависимости от перерабатываемого сырья, процессов переработки и др. В связи с развитием в настоящее время комплексной переработки нефти и газа, изготовлением синтетических продуктов (спирта, ацетона, жирных кислот и др.) на нефтеперерабатывающих заводах производственные сточные воды от химических цехов представляют не простую взвесь нефтепродуктов в воде, а растворы органических веществ (спиртов, формальдегида, этилацетата, ацетальдегида и др.) [44].

По характеру основных загрязнений производственные сточные воды современных нефтеперерабатывающих заводов разделяются на следующие виды:

1. содержащие нефть, нефтепродукты и механические примеси минерального характера (общие производственно-ливневые стоки завода);
2. содержащие эмульгированную нефть, растворенные минеральные соли и твердые механические примеси;
3. содержащие серную кислоту, ее соли и сернистый газ;

4. содержащие сернистые щелочи (сульфиды и гидросульфиды натрия, меркаптаны и фенолы);

5. содержащие этиловый, метиловый и бутиловый спирты, формальдегид и другие органические соединения от химических цехов по производству синтетического этилового спирта (СЭС);

6. содержащие жирные кислоты и парафин;

7. содержащие загрязнения особых видов (тетраэтилсвинец, радиоактивные вещества, фенол и др.);

8. содержащие загрязняющие примеси от производства катализаторов.

1. Сточные воды, содержащие нефть и нефтепродукты [45], поступают от промывки технологических лотков, узлов управления, полов производственных помещений, от конденсаторов смешения (кроме вод барометрических конденсаторов смешения АВТ) и скрубберов отдельных технологических установок, от охлаждения втулок сальников насосов, к ним же относятся дождевые воды, стекающие с площадок технологических установок и резервуарных парков (за исключением сырьевых парков).

Эти сточные воды по химическому составу близки к воде источника водоснабжения. Они имеют повышенную температуру, которая зависит от технологического процесса отдельных установок. Наблюдается сезонное колебание температуры сточных вод, вызываемое в основном изменением температуры воды, подаваемой на производство. Теплообмен между сточной водой, протекающей по трубам, и окружающей средой несколько выравнивает температуру сточных вод. На рис. 6 показаны колебания в течение года температуры сточных вод, содержащих нефть и нефтепродукты, на нефтеперерабатывающих заводах.

Сточные воды этого вида загрязнены в основном нефтью, нефтепродуктами и механическими примесями в виде песка, мелких глинистых частиц, содержание нефти и нефтепродуктов колеблется от 1000 до 10 000 мг/л (в среднем 5000 мг/л).

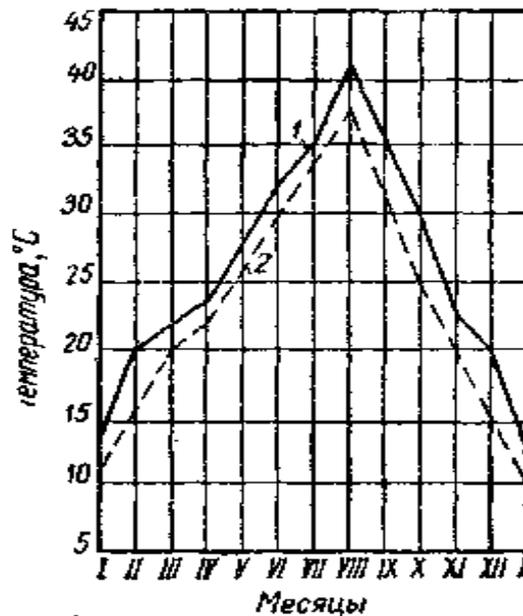


Рис. 5. График колебания температуры производственных сточных вод, содержащих нефть и нефтепродукты.

1- заводы южных районов; 2 - заводы восточных районов.

Нефть и нефтепродукты содержатся в сточных водах: а) в виде крупных шарообразных частиц, всплывающих на поверхность и образующих нефтяную пленку; б) в виде частиц, осаждающихся на дно; в) в виде эмульсии; г) в коллоидном и растворенном состоянии.

Для очистки сточных вод очень важно знать, в каком виде и в каком количестве содержатся нефть и нефтепродукты в воде. Количество нефти и нефтепродуктов в сточной воде в том или ином состоянии может быть различно и зависит от режима технологического процесса производства, состояния аппаратуры и трубопроводов и от опытности и аккуратности обслуживающего персонала.

Большая часть нефти и нефтепродуктов находится в виде всплывающей пленки. Содержание эмульгированных нефтепродуктов колеблется в широких пределах - от 50 до 500 мг/л. В среднем содержание эмульгированных нефтепродуктов в общем стоке заводов следует считать 60-100 мг/л.

Основные затруднения возникают при очистке сточных вод от эмуль-

гированной нефти и нефтепродуктов, и они тем больше, чем выше стойкость нефтяной эмульсии, которая определяется размером нефтяных частиц: чем они мельче, тем выше стойкость эмульсии нефти в воде. В этих случаях скорость всплывания нефтяных частиц очень мала, так как не происходит достаточного числа соударений этих частиц, сопровождающихся коалесценцией.

Кроме того, мельчайшие минеральные частицы из сточной воды адсорбируются на границе раздела фаз и образуют прочный защитный слой, препятствующий слиянию нефтяных частиц при их соударениях. Это и есть одна из причин повышения стойкости образующейся эмульсии при увеличении дисперсности капелек нефти и твердых частиц.

Количество нефти и нефтепродуктов, содержащихся в сточных водах действующих заводов СНГ, составляет (в среднем) от первичного перерабатываемого сырья:

- на заводах с топливной схемой переработки нефти - 1,0%;
- на заводах с топливно-масляно-парафиновой схемой переработки нефти - 2,0%.

Большое количество нефти и нефтепродуктов поступает в сточные воды потому, что для отдельных цехов завода все еще допускаются большие потери перерабатываемого сырья и продуктов со сточными водами [46]. Так, например, на одном из нефтеперерабатывающих заводов содержание нефти и нефтепродуктов в сточных водах отдельных цехов допускаются: 1) цех АВТ — до 7000 мг/л; 2) цех термического крекинга — до 8000 мг/л; 3) цех каталитического крекинга — до 6000 мг/л; 4) цех гидроформинга и установки жидкого газа — до 5000 мг/л; 5) цех риформинга — до 6000 мг/л. В отдельных случаях бывает и еще более значительное содержание нефтепродуктов в сточной воде.

Необходимо резкое снижение потери нефти и нефтепродуктов со сточными водами путем организации тщательного наблюдения обслуживающим персоналом за потерями нефтепродуктов с целью немедленного устранения причин больших потерь.

Контроль путем периодического отбора проб сточных вод имеет тот

недостаток, что потери могут быть обнаружены лишь по истечении некоторого времени или даже могут быть вовсе не обнаружены, если они произойдут в интервале между двумя отборами проб.

Для устранения указанного недостатка должны быть установлены приборы для непрерывного автоматического отбора проб и автоматического измерения и контроля.

Прибор непрерывного действия показывает не только постоянные нормальные потери, но и случайные большие потери в течение короткого времени, например 5—10 мин., когда показания его увеличатся в несколько раз. Благодаря этому сигналу обслуживающий персонал может быстро обнаружить неполадки в работе и устранить их.

Для уменьшения потерь нефти и нефтепродуктов следует предусматривать местные сборники, из которых можно было бы возвращать собранную нефть на переработку, а нефтепродукты — на использование.

Нефтепродукты в сточных водах содержатся также в коллоидном и растворенном состоянии, хотя они слаборастворимы в воде. Так, в сточных водах одного из нефтеперерабатывающих заводов содержится до 25 мг/л коллоидных и растворенных нефтепродуктов (в среднем 15 мг/л). На заводах, пользующихся морской водой, растворимость нефтепродуктов до 5 мг/л. Однако и незначительного количества их достаточно для того, чтобы вода получила керосиновые запах и привкус.

Количество механических примесей зависит от различных факторов, основными из которых являются: наличие механических примесей в воде, сбрасываемой от промывки аппаратов, качество производственной воды, потребляемой заводом, а также степень благоустройства заводской территории, с которой поступают атмосферные воды.

Обычно сточные воды нефтеперерабатывающих заводов в отличие от сточных вод нефтепромыслов содержат незначительное количество механических примесей, колеблющееся в пределах 50—250 мг/л.

Песок и глинистые частицы (70—150 мк) составляют 95% механических

примесей. Они осаждаются на дно со скоростью 0,5-1,8 мм/сек, увлекая за собой нефть; другие мелкие частицы размером 10-20 мк вследствие наличия в них нефтяной пленки всплывают на поверхность и располагаются под слоем нефти.

Для характеристики состава производственных сточных вод нефтеперерабатывающих заводов в табл. 3 приведены данные анализов сточных вод, содержащих нефтепродукты при оборотном водоснабжении [47].

Таблица 3

Данные анализа производственных сточных вод, содержащих нефтепродукты нефтеперерабатывающих заводов

№	Показатели	Результаты определений	
		минимум	максимум
1	Цвет	Желтоватый	
2	Запах	Нефтепродуктов	
3	Прозрачность, см	0	2,5
4	Объемный вес сточной воды, г/см ³	0,998	1,005
5	Объемный вес нефтепродукта, г/см ³	0,860	1,12
6	Температура, °С	20	37
7	рН	7,0	8,0
8	Общее количество нефтепродуктов, мг/л	400	10 000
9	В том числе:		
	всплывающих	335	8975
	эмульгированных	50	1000
	растворенных	15	25
10	Механические твердые примеси, мг/л	50	250
11	Плотный остаток, мг/л:		
	общий	600	850
	прокаленный	300	570
12	БПК ₅ , мг/л	140	665
13	Сероводород, мг/л	0	10
14	Сульфаты, мг/л	80	125
15	Абсолютная вязкость сточной воды, г/см сек	0,01	-
16	Поверхностное натяжение сточных вод на границе с нефтью, дн/см	26	35

Основная масса сточных вод нефтеперерабатывающих заводов характеризуется повышенным рН, разнообразным солевым составом, большим содержанием всплывающих и эмульгированных нефтепродуктов и небольшим количеством нефтепродуктов в растворенном состоянии.

2. Сточные воды из сырьевых резервуаров и от подготовки нефти к переработке на электрообессоливающих установках (ЭЛОУ) относятся к наиболее

загрязненным стокам заводов. Исследование сточных вод нефтеперерабатывающих заводов, для которых сырьем служила девонская нефть восточных месторождений, показало следующее.

Сточные воды из сырьевых резервуаров и от электрообессоливающих установок содержат нефти в среднем 5000 мг/л с колебаниями от 2000 до 10 000 мг/л, механических примесей (глины, песка и др.) в среднем 4000 мг/л с колебаниями от 1000 до 8000 мг/л и солей (NaCl , CaCl_2 , MgCl_2 и др.) до 15 000 мг/л.

Состав солей, считая на сумму хлоридов, следующий: 70% NaCl , 24% CaCl и 6% MgCl_2 , аммиака в воде содержится от 10 до 20 мг/л. Фосфаты отсутствуют.

Так как в сточной воде ЭЛОУ содержится большое количество солей кальция и магния, то при смешении их со сточными водами других установок происходит отложение нерастворимого осадка из тонкодисперсной взвеси и мыл, способствующих образованию стойких эмульсий.

Сточные воды ЭЛОУ характеризуются высокой БПК. Так, например, БПК₅ сточных вод ЭЛОУ Московского нефтеперерабатывающего завода составляет для отстоянной пробы от 280 до 910 мг/л, а БПК₂₀ этих проб колеблется от 418 до 1564 мг/л. ХПК сточных вод ЭЛОУ этого завода колеблется еще значительно и составляет от 700 до 5120 мг/л.

Эти сточные воды вызывают сильную коррозию стали.

К сточным водам из сырьевых резервуаров и установок ЭЛОУ относятся также дождевые воды, стекающие с территории сырьевых резервуарных парков (сырьевых баз заводов), загрязненные нефтью твердыми механическими примесями (частицами песка и глины).

3. Сточные воды, содержащие серную кислоту и сульфаты, отводятся от цехов производства серной кислоты. В этой воде концентрация серной кислоты составляет около 1 г/л [48].

С установок гидроочистки дизельного топлива и автомобильного бензина при цикле регенерации периодически сбрасываются сточные воды. Эти воды загрязнены двуокисью серы. Концентрация загрязнений (считая на SO_2)

колеблется от 0,4 до 1,6 г/л (в среднем 1,0 г/л).

Сточные воды, загрязненные серной кислотой до концентрации 0,5 г/л, поступают также от установок азеотропной перегонки. Кроме того, кислые воды отводятся из цехов производства присадок, а также от реагентного хозяйства (кислотогрейки) завода.

К сточным водам, содержащим сульфаты, следует отнести отработавшие растворы щелочи, содержащие сульфат натрия и свободную щелочь (NaOH) до 1,5 г/л. Эти воды поступают в основном от защелачивания нефтепродуктов после кислотной обработки их. В них содержится до 5 г/л нефтепродуктов, которые находятся в эмульгированном состоянии.

От установок алкилирования равномерно отводится раствор, содержащий 100 г/л сульфата натрия и нефтепродукты.

4. Сточные воды, содержащие сернистые щелочи. К этому виду сточных вод относятся очень загрязненные отработавшие щелочные растворы (преимущественно каустической соды) от очистки бензиновых дистиллятов прямой перегонки нефти на АВТ и крекинга, сжиженных газов на газофракционирующих установках и др. К загрязнениям, удаляемым в ходе такой обработки, относятся: сероводород, двуокись серы, трехокись серы, низшие меркаптаны, органические кислоты и фенолы. Эти вещества должны удаляться из нефти и нефтепродуктов перед переработкой [49].

Данные анализа сернистощелочных вод завода, перерабатывающего сернистую (девонскую) нефть, приведены в табл. 4.

Таблица 4

Данные анализа сернистощелочных вод от защелачивания бензиновых дистиллятов и бутан-бутеновой фракции

№	Показатели	Сточные воды от защелачивания			
		бензиновых дистиллятов		бутан-бутеновой фракции	
		минимум	максимум	минимум	максимум
1	Цвет	Желто-коричневый		Бесцветный	
2	Запах	Сероводорода, фенолов и нефтепродуктов		Меркаптана и бензина	
3	Прозрачность, см	2	-	15	

4	Объемный вес жидкости, г/см ³	1,098	1,16	1,13	1,15
5	Общая щелочность, считая на NaOH, г/л	70	150	130	150
6	Вещества, титруемые йодом, считая на S, г/л	12	32	20	30
7	Сероводород, считая на S, г/л	10	42	-	15
8	Общая сера, непосредственно определяемая, г/л	10	50	-	-
9	Na ₂ S ₂ O ₃ , считая на S, г/л	1,0	10	-	1,5
10	Na ₂ O ₃ , считая на S, г/л	0,10	0,20	-	0,2
11	Окисляемость по Кубелю, г/л кислорода	75	140	75	102
12	Осадок по объему после двухчасового отстаивания, мг/л	нет	нет	нет	Взвешенные хлопья
13	Плотный остаток после прокаливания, г/л	170	215	175	224
14	Количество нефтепродуктов (бензиновые фракции), г/л	0,5	2	-	-

5. Сточные воды от производства синтетических продуктов. В состав новых нефтеперерабатывающих заводов включаются производства синтетического спирта, фенола, ацетона и других продуктов. При производстве синтетического этилового спирта [40] сточные воды загрязняются непредельными углеводородами, тиосоединениями и смолами. Вода, используемая для охлаждения и промывки газа после абсорберов, содержит серную кислоту.

Сточные воды цеха синтеза спирта содержат: этиловый спирт C₂H₅OH и углеводороды в концентрации в среднем 500 мг/л, они характеризуются БПК₂₀ = 350 мг/л, а иногда и 400- 500 мг/л.

Таков же характер загрязнений сточных вод цеха ректификации спирта, но только здесь их больше. Кроме того, в этих водах содержатся эфир и тринатрийфосфат.

Температура сточных вод обычно 40°, состав зависит от того, какую воду используют для производственных целей (морскую, или речную).

Сточные воды образуются также в цехе пиролиза газов [52]. Их состав характеризуется содержанием углеводородов: бензола, ксилола и тиосоединений. Вода черновато-желтого цвета, имеет щелочную реакцию (рН = 8,0) и обладает сильным неприятным запахом тиосоединений. Температура ее также 40°.

В остальных цехах количество сточных вод незначительно, и эти воды являются условно чистыми (холодильное отделение, цех компрессии и др.) или содержат следы углеводородов (цех разделения газа). Температура сточной воды 40°, как и в других цехах. Сточные воды образуются в цехе сероочистки. Они содержат следы моноэтаноламина и до 1 г/л гипосульфита натрия.

Небольшое количество сточных вод поступает от складов и содержит продукт, имеющийся на складах.

В цехах разгонки смолы и разгонки ароматических соединений сточные воды содержат до 800 мг/л бензола.

При производстве синтетического бутилового спирта сточные воды загрязняются также органическими соединениями. Характер и состав загрязнений сточных вод из различных цехов приведены в табл. 5.

Таблица 5

Сточные воды от производства бутилового спирта

№	Наименование	Состав загрязнений сточных вод
1	Склад жидких продуктов	Следы ацетальдегида, этилацетата, бутилового спирта, уксусной кислоты
2	Цех дегидрирования этилового спирта	Ацетальдегид до 1,0 г/л, этилацетат до 0,1 г/л, легкие масла до 0,1г/л
3	Газгольдер водорода	Следы водорода, углекислоты, метана
4	Цех ректификации ацетальдегида	Этиловый спирт до 0,1 г/л, этилацетат до 0,1г/л, уксусная кислота до 0,2 г/л
5	Цех альдонизации и кротонизации	Альдегиды до 1,0 г/л, ацетат натрия до 0,5 г/л, уксусная кислота до 10 г/л
6	Цех получения бутилового спирта	Следы бутанола, масляный альдегид до 50,0 г/л
7	Цех катализаторный	Соляная кислота до 1,0 г/л, бутиловый спирт до 1,0 г/л, NaOH до 1,5 г/л Na ₂ CO ₃ до 1,0 г/л, следы медных солей

При производстве изопрропилбензола в цехах ректификации изопрропилбензола, а-метилстирола, алкилирования бензола сточные воды содержат кислоты и требуется их нейтрализация. В цехе гипроперекиси образуется большое количество сточных вод, содержащих до 800 мг/л изопрропилбензола. В цехе переработки отходов фенолацетона воды содержат до 150 мг/л фенола, количество этих вод невелико.

При производстве метилэтилкетона [55] сточные воды поступают от цеха

извлечения изобутилена и получения втор-бутилового спирта, склада сжиженных газов, цеха получения метилэтилкетона. Характер и состав загрязнений этих сточных вод приведены в табл. 6.

Таблица 6

Сточные воды от производства метилэтилкетона

№	Наименование	Характер и состав загрязнений сточных вод
1	Цех извлечения изобутилена и получения втор-бутилового спирта	Серная кислота концентрацией от 0,2 до 1,5 г/л следы бутилового спирта
2	Склад сжиженных газов	Следы органических соединений
3	Цех получения метилэтилкетона	Бутиловый спирт до 0,8 г/л, метилэтилкетон 0,1 г/л, следы масла

Общий сток цехов синтетического спирта является взрывоопасным и опасным в пожарном отношении вследствие насыщенности сточных вод газами, а также ввиду выделения из воды легких углеводородов, создающих плавающую пленку на поверхности воды.

При производстве из нефтяного сырья методами прямого окисления формальдегида, уксусной кислоты, ацетона и гликолей производственные сточные воды загрязнены этими продуктами; БПК₅ их сточных вод составляет около 10 000 мг/л, а ХПК достигает 30 000 мг/л; рН = 4,5, концентрация формальдегида в сточной воде достигает 2000—6000 мг/л.

6. Сточные воды от производства синтетических жирных кислот. При производстве синтетических жирных кислот сточные воды образуются в процессе получения этих продуктов из парафинов [54]. Эти воды еще недостаточно изучены. Известно, что они весьма загрязнены. ВОДГЕО проводил работы по изучению состава сточных вод синтетических жирных кислот и установил, что сточные воды, обладают кислой реакцией (рН = 2,6), содержат до 1500 мг/л жирных кислот от низкомолекулярных (муравьиная) до высокомолекулярных (валериановая, капроновая), а также содержат до 200 мг/л (иногда и более) парафинов. Сточные воды характеризуются высокой ВПК, достигающей для предварительно обработанной (прошедшей продуктоловушку и нейтрализацию) сточной воды цеха жирных кислот из твердых парафинов БПК_{полн} = 2100 мг/л,

а для сточных вод цеха жирных кислот из мягких парафинов $BPK_{полн} = 600$ мг/л. Среднее-значение BPK для общего стока от цехов производства синтетических жирных кислот составляет $BPK_{полн} = 1050$ мг/л (без водного конденсата).

Особый вид загрязнений содержат сточные воды от установок: «докторской очистки» нефтепродуктов плюмбитом натрия. С этих установок в канализацию поступают воды от промывки нефтепродуктов, производимой с целью удаления из них сульфида свинца. Промывочная вода имеет температуру 35° и загрязнена сульфидом свинца.

Кроме того, необходимо периодически сбрасывать в канализацию отработавший раствор плюмбита натрия (20% от количества циркулирующего раствора), содержащий $Pb(NaO)_2$ и PbS .

К сточным водам, содержащим загрязнения особого вида, относятся также воды, загрязненные радиоактивными веществами, поступающими от научно-исследовательских лабораторий, применяющих изотопы при исследованиях.

К особому виду относятся и загрязнения сточных вод, поступающих от установок селективной (фенольной) очистки дистиллятов при производстве высококачественных смазочных масел. В этих водах содержится фенол.

Концентрация фенола в сточной воде при нормальных условиях эксплуатации должна быть очень мала (в пределах от 1 до 10 мг/л).

На практике, однако, сточные воды установок селективной очистки иногда содержат фенола значительно большие количества [55]. Так, например, на установке селективной очистки Новокуйбышевского нефтеперерабатывающего завода было определено, что сточные воды этой установки содержат от 50 до 500 мг/л фенола.

Источниками загрязнения сточных вод фенолом являются утечки через сальники насосов, перекачивающих фенолсодержащие растворы, а также конденсат, спускаемый из абсорберов. Кроме того, сточные воды загрязняются фенолом за счет случайных утечек его по недосмотру обслуживающего персонала; такие утечки составляют большую часть всех потерь фенола на уста-

новке.

Постоянные потери фенола могут быть устранены путем осуществления замкнутого цикла охлаждения сальников фенольных насосов существующего типа или заменой насосов насосами новой конструкции, не допускающей утечки фенола через сальниковые уплотнения (с механически уплотняющимися сальниками).

Для приема конденсата из абсорбера и в других местах, где возможны потери фенола на установке, должен быть устроен специальный дренаж для сбора фенола в емкость на установке без выпуска раствора фенола в канализацию.

Для обнаружения случайных утечек фенола необходим непрерывный контроль за содержанием фенола в сточной воде.

С этой целью нужно определять концентрацию фенола до 0,0001-0,005%.

Чтобы определить такое ничтожное количество фенола, классический бромат-бромидный метод требует много времени и опытного персонала. Применение его возможно только в лаборатории, следовательно, контроль может быть только периодическим, что не позволяет немедленно устранять причину потерь. Применяемый для определения малых количеств колориметрический метод ее дает точных результатов. Так как растворы фенола нестойки, то анализ проб по истечении нескольких часов после их отбора может привести к серьезным ошибкам.

ГЛАВА III. ЗАГРЯЗНЕНИЕ ПРИРОДНЫХ ВОДОЕМОВ НЕФТЬЮ И ЕЕ ПРОДУКТАМИ И ОСНОВНЫЕ МЕРОПРИЯТИЯ ПО ПРЕДОТВРАЩЕНИЮ ЭТОГО ЯВЛЕНИЯ

III.1. Загрязнение природных водоемов производственными сточными водами

Загрязнение природных водоемов производственными сточными водами, содержащими нефть и нефтепродукты, проявляется в образовании нефтяной пленки на поверхности водоема, отложении тяжелых нефтяных остатков на дне водоема и в воздействии на воду растворимой части нефти и ее продуктов. Все это приводит к тому, что вода приобретает запах и привкус и в ней снижается содержание растворенного кислорода.

Попадая в водоем, основная масса нефти растекается по его поверхности в виде нефтяной пленки толщиной 0,4—1 мк и более, в результате чего появляются ярко- и темноокрашенные полосы на поверхности воды.

Эмульсия типа «нефть в воде», поступающая со сточной водой в водоем, сильно в нем разбавляется; при этом увеличивается поверхностное натяжение нефти на границе с водой, вследствие чего эмульсия разрушается. Частицы эмульгированных нефтепродуктов сливаются и, всплывая, образуют на поверхности водоема пленку даже при очень небольшом количестве нефтепродуктов, попадающих в водоем. Этот процесс интенсивнее происходит в проточном водоеме. Одна капля нефти может образовать на поверхности чистой воды пленку площадью примерно 0,25 м². Опыты показали, что 1 т нефти может покрыть пленкой от 150 до 250 га поверхности водоема.

Образование на поверхности водоема нефтяной пленки неблагоприятно влияет на качество воды в нем, особенно на качество воды рек. Между тем около 65% производственных сточных вод нефтепромыслов и нефтеперерабатывающих заводов поступает в реки. В результате количество растворенного кислорода в воде рек снижается и дефицит кислорода в воде может составлять более 50%. Запас же кислорода в речной воде восстанавливается медленно.

Так, например, содержание растворенного кислорода в летний период в воде

р. Белой (РФ) на участке, где расположены нефтеперерабатывающие заводы, составляет 3 мг/л и восстановление до нормы происходит только ниже по течению на 160 км и более.

Запас растворенного кислорода уменьшается вследствие нарушения нормального процесса растворения и потребления кислорода на окисление нефтепродуктов и сернистых соединений, попавших в водоем со сточными водами.

Уменьшение количества растворенного кислорода отрицательно сказывается на жизнедеятельности организмов, особенно рыб. По данным НИИ озерного и речного хозяйства дыхание ценных пород рыбы (лососевых и осетровых) начинает угнетаться при содержании 6-7,5 мг/л O_2 , а многих промысловых рыб — при 4,5 мг/л. Поэтому содержание растворенного кислорода в воде рыбохозяйственных водоемов первой категории, используемых для разведения ценных пород рыбы, не должно падать ниже 6,0 мг/л, а в остальных водоемах второй категории — ниже 4,5 мг/л. Особенно важно соблюдение этого условия зимой при замерзании водоема, когда и без выпуска сточных вод наблюдается дефицит кислорода.

Нефтяная пленка на поверхности водоема подвергается испарению, при этом улетучиваются легкие фракции, вследствие чего плотность остающейся части увеличивается. Оставшиеся углеводороды нефти прилипают к твердым, взвешенным в воде веществам и увлекаются ими на дно водоема. Нефтяные частицы погружаются на дно водоема всюду, но в наибольшем количестве у берегов, в зоне затишья, где они образуют большие скопления. В таких местах обычно наблюдается большое содержание нефти и в грунте на дне водоема.

Опустившись на дно реки, нефть продолжает участвовать в жизни водоема: часть ее разлагается на дне реки, загрязняя воду растворимыми продуктами распада, а часть вновь выносится на поверхность воды с выделяющимися со дна реки газами. Каждый пузырек донного газа, выходя на поверхность воды, лопается, образуя нефтяное пятно. Отдельные пятна сливаются в нефтяную пленку, которая частично относится дальше по течению реки, частично подбивается к

берегам;

По наблюдениям на р. Москве ниже нефтеперерабатывающего завода в результате брожения донного ила выделяется летом 700—2000 мг, а зимой 150—200 мг газа, который выносит на поверхность водоема 35 мг нефтепродуктов на 100 мг газа, что приводит к выносу на 1 мг поверхности реки летом 6—17 г и зимой 1—1,7 г нефтепродуктов в сутки.

В морских условиях в районах расположения нефтеперерабатывающих заводов и нефтепромыслов в открытом море в полосе от 2 до 4 км отмечается присутствие осадка с содержанием до 20% нефти. По всей акватории бакинской бухты обнаружен ил, содержащий в среднем 15—20% нефтепродуктов [5].

В результате образования осадка с нефтью на дне водоема происходит отравление его донного населения, служащего пищей для рыб.

Нефть и нефтепродукты придают воде нефтяные запах и привкус, вследствие чего вода водоема может стать не пригодной для водоснабжения населенных пунктов, расположенных ниже выпуска сточных вод.

Вода приобретает нефтяной запах при содержании нефти 0,2—0,4 мг/л, причем запах керосина не устраняется даже при хлорировании и фильтровании воды. Присутствие нафтеновых кислот придает воде резко выраженный запах при концентрации 0,01 мг/л.

Присутствие в нефти даже незначительного количества соединений типа меркаптанов придает воде очень сильный, неприятный запах. Так, например, метилмеркаптан ощущается уже при концентрации 0,00025 мг/л.

Нефтяной запах воды в водоеме обнаруживается на расстоянии около 180 км от места спуска сточных вод при полном отсутствии в этом месте внешних признаков нефтяного загрязнения.

Наличие нефтяного запаха при отсутствии даже следов нефти может обуславливаться выделением свободных меркаптанов за счет гидролиза меркаптидов процесса, протекающего с весьма малой скоростью; результаты его сказываются на протяжении многих десятков километров по течению воды в водоеме. Отсюда очевидно, насколько важно для поддержания надлежащего сани-

тарного состояния водоема удалять из сточных вод не только свободные меркаптаны, являющиеся непосредственной причиной весьма отвратительного запаха воды, но и меркаптиды, которые являются потенциальным источником такого запаха на чрезвычайно большом протяжении водоема.

Нефтяной запах резко сказывается на вкусе рыбы, вылавливаемой даже на большом расстоянии от тех мест, где отмечается нефтяной запах в речной воде. Так, например, пойманная рыба в р. Урале на участке на 210 км ниже Орского нефтеперерабатывающего завода пахнет нефтью и не пригодна к употреблению в пищу.

Наличие специфического нефтяного запаха отмечается по течению реки дальше, чем какой-либо другой показатель загрязнения.

Таким образом, стойкий показатель загрязнения «запах» должен быть одним из главных признаков для нормирования сброса данных производственных сточных вод.

Водоемы загрязняются сероводородом и сульфидами при поступлении их в воду. В результате гидролиза и диссоциации этих веществ и образуются гидросульфидные ионы (HS'), которые называются связанным сероводородом. Гидросульфидные ионы обладают малой диссоциацией на ионы H' и S'' ($K = 10^{-15}$).

При наличии в воде водородных ионов гидросульфидные ионы превращаются в свободный сероводород, который и обуславливает специфический сероводородный запах воды.

Кроме попадания в водоемы нефти со сточными водами, источниками загрязнения водоемов являются: а) загрязненные нефтью территории промыслов вследствие отсутствия необходимого благоустройства скважин, отсутствия обвалования емкостей и устройств для сбора нефти и промывочной воды при ремонте оборудования и очистке скважин, а также при очистке труб от парафина; б) замазученные территории при утечке нефти из нефтепроводной сети и выпусках нефти на поверхность земли во время ремонтов внутри промысловой сети; в) скопления нефти на территории сборных пунктов вследствие утечек в нефтепроводной сети и запорной арматуре, а также вследствие переливов нефти в

резервуарах и периодической зачистки резервуаров, что приводит к пропитке грунта нефтью, которая во время таяния снега и дождей также уносится в водоем; г) замазученные берега рек и прибрежных участков вследствие неправильного размещения и устройства емкостей, принимающих сбрасываемую после деэмульсации нефти сточную воду вместе с нефтяной эмульсией; обычно такие емкости представляют собой ямы с неукрепленными валами, расположенные в непосредственной близости от водоемов.

Указанные источники загрязнения нефтью водоемов могут быть устранены путем благоустройства устья скважин и площадок индивидуальных и групповых установок, а также территорий сборных пунктов и товарных парков.

Наиболее вредно нефтепродукты влияют на рыбное хозяйство водоемов при спуске в них нефтяных загрязнений весной во время паводка, т. е. во время нереста. Икра рыб пропитывается нефте-продуктами и, обволакиваясь взвешенными веществами, находящимися в это время в большом количестве в воде, оседает на дно в тихих местах и погибает.

Таким образом, полное освобождение сточных вод от всех компонентов нефти и особенно от легких нефтепродуктов, а также полная дезодорация сточной воды необходимы не только для того, чтобы не изменять физико-химические свойства воды реки в месте их спуска, но и для устранения их токсичности.

Наличие вредных веществ тормозит процессы самоочищения водоемов и влияет на органолептические свойства воды.

Такие загрязнения в производственных сточных водах нефтеперерабатывающих заводов, как меркаптаны, азотистые соединения основного характера, фенолы, сульфиды, гидроокиси и др., требуют кислорода на их окисление. Сероводород и сульфиды оказывают прямое и отравляющее действие на живые организмы. Кроме того, они, являясь неустойчивыми в водной среде, окисляются за счет растворенного в воде кислорода, нарушая этим -кислородный режим водоема.

Необходимо обращать особое внимание на очистку сточных вод от фенолов и других ядовитых веществ. В противном случае будут загрязнены не только

реки, но и подрусловые воды, используемые населением для питьевых целей.

Санитарно-гигиеническими органами установлены предельно допустимые концентрации вредных веществ производственных сточных вод, при которых не происходит указанных выше вредных влияний на водоем.

Отравление природных водоемов вредными веществами. С производственными сточными водами предприятий нефтяной промышленности в водоем вносятся вещества, отравляющие животный и растительный мир, населяющий его. К таким веществам относятся тетраэтилсвинец, фенолы, нафтеновые кислоты и сернистые соединения.

Исследования, имевшие целью установить воздействие на рыб нефти, вытяжек из нее и отдельных ее компонентов при разных температурах, показали, что значительной токсичностью обладают легкие фракции нефти, парафиновые и особенно ароматические.

Вредное влияние продуктов разложения нефти складывается из суммарного действия легких предельных углеводородов (в определенном количестве), кислот и фенолов, а особенно нафтеновых кислот, токсичных для рыбы.

Концентрация сероводорода в воде выше 0,1 мг/л ядовита для флоры и фауны водоема. При больших концентрациях сернистых щелочей (сульфидов) из воды рек может на большом протяжении исчезать растворенный кислород. Отсюда ясна необходимость полного обезвреживания этого стока перед спуском его в водоем.

Вода, содержащая нефть и другие химические загрязнения, не может быть использована для орошения сельскохозяйственных культур из-за вреда, причиняемого растениям. Если при паводках сельскохозяйственные территории затопляются водами, содержащими нефть и нефтепродукты, то нефть и нефтепродукты, остающиеся на поверхности почвы и растительности после паводков, также причиняют вред сельскому хозяйству. Сильно ухудшается внешний вид водоемов и ограничиваются возможности использования их в спортивных целях вследствие отложения нефти на берегах, набережных и береговых сооружениях.

Загрязнение нефтью вод рек и пресных озер препятствует использованию их для развития животноводства.

Использование воды, содержащей нефтепродукты, на электростанциях может привести к засорению конденсаторов паровых турбин и снижению коэффициентов теплопередачи.

Образующийся на поверхности водоема слой нефтепродуктов при определенной толщине его (0,6 мм и более) может загореться и создать угрозу возникновения пожара по берегам водоемов. Особое внимание должно быть обращено на недопустимость попадания на поверхность воды бензина, который легко воспламеняется и создает большую пожарную опасность.

Обычно при выборе источника водоснабжения в соответствии с ГОСТ руководствуются требованием, чтобы общее количество растворенных минеральных солей в воде водоема было около 500 мг/л и не превышало 1000 мг/л по сухому остатку. Предельными концентрациями солей, вызывающих вкусовые ощущения, считаются: для хлористого кальция 300 мг/л, для хлористого натрия 150 мг/л, для хлористого магния 100 мг/л, для сульфата кальция 70 мг/л, для хлористого железа 0,3 мг/л.

Из данных о влиянии различных солей на вкусовые ощущения совершенно неправильно принимать одинаковые величины концентраций для различных солей в водоеме. Например, концентрацию хлористого натрия можно допустить 150 мг/л, а концентрацию хлористого железа не более 0,3 мг/л.

При решении вопроса о допустимых концентрациях в водоеме важным фактором является также взаимное соотношение солей.

Наблюдения показывают, что в определенных соотношениях соли не оказывают вредного влияния на жизнь водоема. Необходимо, чтобы они содержались в тех пропорциях, в каких соли содержатся в морской воде, т. е. $\text{NaCl} : \text{CaCl}_2 : \text{KCl} : \text{MgCl}_2 :: \text{MgSO}_4 = 1 : 0,26 : 0,25 : 1,30 : 0,82$.

Реакция воды при этом должна быть нейтральная или слабощелочная.

Если допустимую концентрацию минеральных солей в виде сухого остатка обозначим через М, то спуск производственных минерализованных сточных вод

может быть допущен при условии

$$Qk + qK = (Q + q)M,$$

откуда

$$K = \frac{Q}{q}(M - k) + M,$$

где k — сухой остаток воды водоема до спуска сточных вод в мг/л; K — сухой остаток сточных вод в мг/л, при котором самый состав воды в водоеме не будет превышать предельно допустимого; Q — расход речной воды в м³/сек; q — расход сточной воды в м³/сек.

Условия спуска сточных вод в природные водоемы. Условия спуска сточных вод в природные водоемы регламентированы «Санитарными нормами проектирования промышленных предприятий» (Н101-54). Эти правила отражают в основном санитарно-гигиенические нормы, которые не всегда могут полностью удовлетворить требования по охране от загрязнения рыбопромысловых водоемов.

Для жизни рыб важен нормальный кислородный режим в водоемах не только в летний период, на что ориентированы нормы Н101-54, но и особенно в зимний период, когда содержание кислорода во многих промысловых водоемах падает.

Наиболее отвечающим этим требованиям является проект новых Санитарных правил [5].

В проекте новых правил спуска сточных вод в водоемы намечаются следующие основные изменения против норм Н101-54.

1. Водоемы подразделяются на четыре категории: (а) источники хозяйственно-питьевого водоснабжения централизованного и децентрализованного; (б) водоемы в черте населенных мест, используемые для купания, спорта и отдыха населения; (в) водоемы с ценными видами рыб, обладающих высокой чувствительностью к кислороду; (г) остальные рыбохозяйственные водоемы.

2. Допускаемое увеличение содержания взвешенных веществ при спуске сточных вод не должно превышать для водоемов: (а) — 0,25 мг/л, (б) — 1,5 мг/л, (в) — 0,25 мг/л, (г) — 0,75 мг/л.

3. Сточные воды не должны повышать температуру воды в водоемах (а) и (б) более 3°, водоемах (в) и (г) в летний период более 3° и в зимний период более 5°.

4. Сточные воды после смешения с водой водоемов не должны снижать содержания кислорода в летний период и в подледный (зимний) период ниже для водоемов (а) и (б) 1 мг/л, для водоемов (в) — 6 мг/л при дефиците растворенного кислорода не более 40%, для водоемов (г) — 4 мг/л при дефиците растворенного кислорода не более 60%.

5. После смешения сточных вод с водой водоема биохимическая потребность в кислороде по пятисуточной пробе (20°) не должна превышать для водоемов: (а) - 2 мг/л, (б) — 4 мг/л, (в) и (г) — 2 мг/л.

6. Плавающие примеси не должны обнаруживаться для водоемов (а) и (б) на поверхности водоема, для водоемов (в) и (г) сточные воды не должны содержать нефтепродуктов, масел и жиров в количествах, способных образовывать пленку на поверхности водоема.

Только при соблюдении указанных выше норм кислорода в подледный период и в период, когда река не покрыта льдом, могут быть обеспечены нормальное дыхание рыб в водоеме, их нормальный рост и развитие.

Величины зимнего кислородного минимума в процентах зимнего насыщения характеризуются следующими цифрами (таблица 7).

Таблица 7

O ₂ % от нормы зимнего насыщения	70	60	55	50	45	40	35	30	25	20
O ₂ , мг/л	10,8	8,8	8,0	7,4	6,6	5,9	5,0	4,4	3,7	3,0

В участках водоема, где есть места массового нереста промысловых рыб, концентрация сульфата натрия должна быть менее 24 мг/л иона натрия, а сульфата магния — не выше 10 мг/л иона магния.

В участках водоема, где нет массового нереста промысловых рыб, концентрация сульфата натрия не должна превышать 200 мг/л, а концентрация сульфата магния должна быть ниже 100 мг/л иона магния.

Специальных требований в отношении допустимой окраски и прозрачности сбрасываемой сточной воды нефтеперерабатывающего предприятия не имеется, считают, что если при очистке соблюдены существующие нормы в отношении количества взвешенных веществ, БПК₅ и концентрации нефтепродуктов, то окраска и прозрачность также находятся в допустимых пределах.

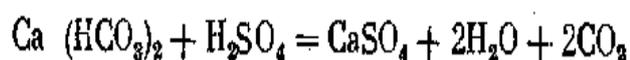
Сброс сырой нефти в водоем рыбохозяйственного значения совершенно недопустим. Нефтяная пленка должна отсутствовать.

Следовательно, при спуске сточных вод в водоемы рыбохозяйственного значения необходимо не только не допускать в них наличия нефти и нефтепродуктов, но и строго нормировать БПК, концентрацию свободного сероводорода, сульфатов (главным образом сульфатов натрия), активную реакцию, запах, привкус и, наконец, как и при спуске всех других сточных вод, количество взвешенных веществ и температуру. Кроме того, в нефтяных сточных водах могут находиться свинец, мышьяк и фенолы, содержание которых необходимо нормировать еще строже.

Расчет нейтрализующей способности водоема. При решении вопроса о спуске кислых сточных вод должна учитываться нейтрализующая способность водоема. В некоторых случаях благодаря нейтрализующей способности водоема можно обойтись без специальной обработки этих вод.

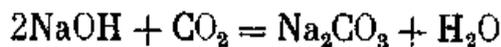
Вода водоемов содержит двууглекислые соли Ca (HCO₃)₂ и Mg(HCO₃)₂, обуславливающие ее карбонатную жесткость и наличие углекислоты. Поступающие в водоем вместе с производственными сточными водами кислоты взаимодействуют с бикарбонатами, вытесняя из них углекислоту, поэтому количество бикарбонатов в воде (т. е. ее щелочность) уменьшается, а количество свободной углекислоты увеличивается.

В водоеме за счет бикарбонатов кальция протекает нейтрализация кислот (например, серной):



При поступлении в водоем вместе со сточными водами щелочей они взаимодействуют со свободной углекислотой, что увеличивает щелочность

водоема:



Зависимость между активной реакцией воды и содержанием в ней бикарбонатной и свободной углекислоты выражается уравнением

$$\text{pH} = 6,52 - \lg \frac{\text{CO}_2_{\text{своб}}}{\text{CO}_2_{\text{бк}}} \quad (5)$$

Этот метод расчета применим при спуске в водоем минеральных кислот. Аналогичных расчетов для органических кислот еще не имеется. При спуске сточных вод, содержащих сероводород, расчет следует производить, исходя из окислительной способности водоема, а не из изменения реакции воды, учитывая предельно допустимую концентрацию сероводорода в воде как ядовитого вещества.

На основании проведенных опытов и теоретических выводов можно считать, что сероводород и сульфиды в водной среде не являются стабильными соединениями — они окисляются до сульфатов, теряя свои вредные свойства. Окисление свободного и связанного сероводорода до тиосульфатов (первая стадия) идет за счет реакции с растворенным в воде кислородом. Этот процесс интенсивно развивается в первые часы и длится обычно не более суток даже при высокой начальной концентрации загрязнений. Биохимическое окисление тиосульфатов (вторая стадия) идет за счет жизнедеятельности тионовых бактерий и длится в течение нескольких суток.

Скорость окисления сульфидов в воде зависит от различных факторов: концентрации этих соединений в воде, температуры, pH и др. Эти факторы имеют особенно важное значение при решении вопроса о скорости возможного самоочищения естественных водоемов от сернистых соединений при спуске производственных сточных вод.

Допустимая концентрация p сульфидов (считая на сероводород) в сточных водах, спускаемых в водоем, может быть определена из соотношения

$$Qa - q_{\text{ст}} p = (Q + q_{\text{ст}}) m, \quad (6)$$

где Q — расчетный расход речной воды, участвующей в разбавлении стоков, в л/сек; a — концентрация растворенного кислорода в воде водоема в мг/л; $q_{ст}$ — расход сточных вод, содержащих сульфиды, в л/сек; p — концентрация сульфидов (по сероводороду) в стоке в мг/л; π — расход кислорода в мг на окисление 1 мг сульфидов до сульфатов (1,9 мг/мг) или до тиосульфатов (0,92 мг/мг); m — допустимое остаточное содержание растворенного кислорода в воде водоема согласно санитарным правилам в мг/л.

Указанная формула не учитывает процесса реэрации кислорода из атмосферы, поэтому она точна для определения значения p при учете окисления сульфидов только до тиосульфатов.

Стадия окисления тиосульфатов до сульфатов протекает настолько медленно, что убыль кислорода в воде успевает пополняться за счет реэрации и увеличения дефицита кислорода не наблюдается.

III.2. Основные мероприятия по предотвращению загрязнений природных водоемов нефтью и ее продуктами

Для рационального использования воды при бурении скважин с промывкой забоя водой должно применяться обратное водоснабжение. Промывочная жидкость, выходящая из скважины, осветляется в ловушках, желобах и земляных отстойниках, а затем поступает в приемную емкость насосной станции для подачи ее вновь в скважину.

Существующая система ввиду ее несовершенства (недостаточные объемы сооружений) не обеспечивает необходимой очистки воды от механических примесей (частиц разбуриваемой породы), что вызывает загрязнение приемной емкости, всасывающих труб насосов и снижает скорость бурения. В связи с этим возникает необходимость спускать из системы часть промывочной жидкости и добавлять вместо нее чистую воду из производственного водопровода.

Спускаемая промывочная жидкость и составляет сточные воды, загрязненные механическими примесями. Они обводняют территорию промыслов и спускаются в водоемы без очистки.

Необходимо усовершенствовать существующую систему оборотного водоснабжения при бурении скважин с промывкой забоя чистой водой с таким расчетом, чтобы наиболее полно использовать промывочную жидкость без спуска ее в водоем.

Для этой цели Гипрвостокнефтью составлен проект системы оборотного водоснабжения при бурении нефтяных скважин скоростными методами на чистой воде. По этому проекту в состав очистных сооружений системы оборотного водоснабжения входят металлическая желобная система, отстойник, шламонакопитель. Предусматривается очистка промывочной жидкости от шлама комбинированным способом, при помощи механических очистителей (сепаратора, сито-конвейера, вибросит) при укороченной желобной системе, а при отключении механического очистителя — желобной системой полной длины, а также установка глиномешалки и устройство емкости [56] для химических реагентов на случаи обвалов и катастрофических уходов промывочной жидкости, а также на периоды вскрытия нефтяного пласта, когда может возникнуть необходимость бурения на глинистом растворе.

Производительность механических очистителей должна быть не менее 55-65 л/сек.

Большое количество сточных вод спускается в водоемы и загрязняет их, в то время как в значительной степени этого можно избежать путем увеличения процента использования воды для оборотного водоснабжения при бурении как на существующих, так и на вновь открывающихся нефтепромыслах.

Для этого необходимо дополнить очистку промывочной жидкости от твердых минеральных примесей путем длительного отстаивания ее в земляных отстойниках.

Количество сточных вод можно уменьшить и на заводах, если практически чистую воду, охлаждающую подшипники насосов и цилиндры компрессоров, не спускать в канализацию, как это обычно практикуется, а направлять в систему оборотного водоснабжения завода.

Это мероприятие осуществляется в настоящее время на ряде

нефтеперерабатывающих заводов, при этом количество сточных вод значительно уменьшается.

Количество сточных вод на нефтеперерабатывающих заводах и других предприятиях нефтяной промышленности значительно сокращено также за счет уменьшения продувки систем оборотного водоснабжения.

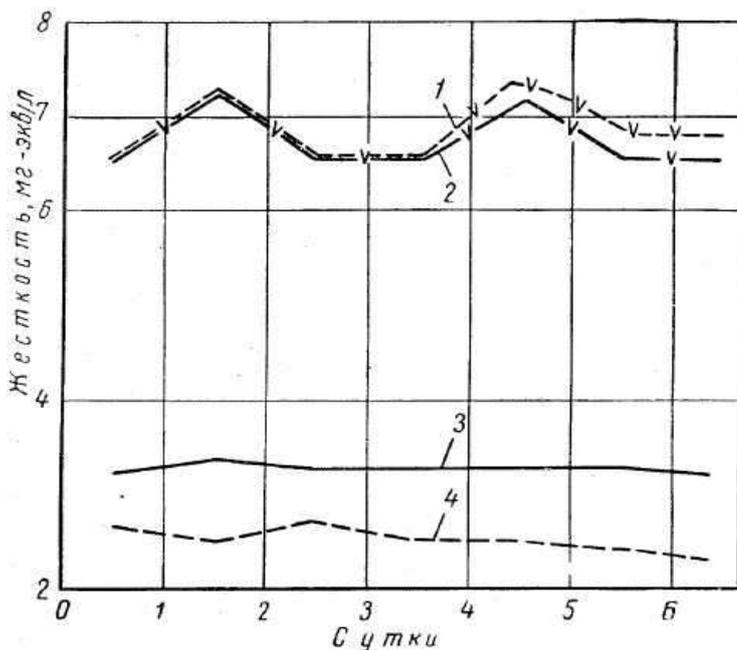


Рис. 6. Изменение качества свежей и оборотной воды в системе водоснабжения нефтеперерабатывающего завода.

1 — общая жесткость оборотной воды; 2 — то же свежей воды; 3 — щелочность оборотной воды; 4 — то же свежей воды.

Практически временная жесткость оборотной воды не будет расти даже в том случае, если добавка свежей воды будет производиться только для пополнения потерь в градирне (испарение и унос ветром) и потерь в системе оборотного водоснабжения (утечки).

Как видно из рис. 6, общая жесткость оборотной воды через 7 суток лишь немного превышает жесткость свежей воды, а временная жесткость оборотной воды стала даже меньше жесткости свежей. Щелочность свежей воды тоже превышает щелочность оборотной воды.

Следовательно, количество воды, сбрасываемой из системы оборотного водоснабжения, можно сократить за счет уменьшения процента продувки.

Большой экономический эффект повторного использования воды на нефтеперерабатывающих заводах виден из следующего. На крупных АВТ, установках деасфальтизации и др. имеются аппараты (конденсаторы), от которых отходит вода с температурой 35°C. Эти аппараты расположены на высоких отметках, что позволяет использовать отходящую воду повторно в находящихся здесь же, но расположенных ниже холодильниках, допускающих более высокий нагрев воды (до 50°).

Повторное использование воды следует особенно рекомендовать при проектировании новых и реконструкции существующих нефтеперерабатывающих заводов.

Более рационально должна использоваться вода и как теплоноситель. В существующих системах оборотного водоснабжения вода как теплоноситель используется недостаточно эффективно.

Занижение температурного перепада вызывает увеличение расхода воды. Тот же эффект мог быть получен при меньшем количестве воды с соблюдением в практике температурного перепада. Увеличение температурного перепада до проектных требований сократит в среднем за год на 20—25% расход охлаждающей воды и позволит соответственно уменьшить сброс ее в водоем.

Часто речная вода с большим содержанием минеральных солей (взвеси) подается на завод без предварительной обработки. Такая вода засоряет холодильники и конденсаторы.

Кроме того, при большом содержании взвеси в водопроводной воде частицы песка и глины поступают в канализационную сеть, где смешиваются со сточной водой, содержащей нефть, и образуют нефтяную эмульсию [58]. Поэтому для нормальной работы конденсационно-холодильной аппаратуры и канализационных сооружений необходимо производить обработку воды перед подачей ее на завод.

Между тем не во всех проектах даже новых нефтеперерабатывающих заводов такая обработка предусмотрена.

В этой схеме предусматривается многоступенчатое использование

охлаждающей воды сначала в теплообменниках низкокипящих нефтепродуктов, а затем последовательно в теплообменниках с более высоким тепловым перепадом и, наконец, в мазутных охладителях с доведением охлаждающей воды до парообразования (метод пароводяного охлаждения).

Такая схема увеличит перепад теплопогашения 1 л воды с 25-30 до 600 ккал/кг, т. е. в 20 с лишним раз сократит расход воды, циркулирующей в системе. При этом около 50% «отбросного» тепла получится в виде пара давлением 10 и 3 ата, а остальное в виде горячей воды с температурой 130-140°.

Целесообразно также применение горячей воды и пара низких параметров для получения «холода» по аммиачно-абсорбционному методу, используемого для охлаждения низкокипящих нефтепродуктов.

Применение низкотемпературной охлаждающей среды не только сократит в конечном итоге сброс сточных вод с завода, но и улучшит отборы легких, наиболее ценных фракций нефтепродуктов на газовых установках (при получении изобутана и других фракций из газа).

На технологических установках в сеть канализации могут поступать только стоки:

1. дождевые;
2. дренаж технологических лотков, если в них не проходят трубопроводы с ядовитыми веществами;
3. дренаж колодцев с конденсационными горшками;
4. дренаж фундаментов насосов и вода от охлаждения втулок: сальников насосов (если насосы не перекачивают ядовитые вещества);
5. вода от опорожнения водопроводных стояков и опорожнения холодильников и конденсаторов;
6. дренаж фундаментов под аппаратуру, если в ней не находятся ядовитые вещества и если такой дренаж необходим;
7. смыв полов насосных, где есть необходимость такого смыва и отсутствуют трубопроводы с ядовитыми веществами;
8. отвод тех производственных вод, которые по загрязнению не могут быть

приняты в заводскую систему оборотного водоснабжения;

9. дренаж ресивера воздуха.

На существующих нефтеперерабатывающих заводах необходимо:

а) установить технологический режим работы установок с учетом правильного использования воды;

б) ввести в технологические карты работы цехов и установок показатели по расходу воды и систематически, не реже 2 раз в месяц, проверять выполнение этих показателей;

в) проверить нормы расхода воды в теплообменной аппаратуре технологических установок, установить нормальные значения этих норм, включив их в технологические карты, и принять оперативные меры для доведения фактически имеющихся расходов воды до нормального значения;

г) изменить технологические схемы работы установок с учетом достижения лучшего использования воды без какого-либо ухудшения качества выпускаемой продукции. В частности, широко использовать подачу горячих промежуточных нефтепродуктов (полуфабрикатов) на последующие по технологической схеме установки без промежуточного охлаждения этих нефтепродуктов;

д) максимально заменить прямоточную систему водяного охлаждения насосов и компрессоров на систему оборотного водоснабжения в целях уменьшения количества сточной воды;

е) применить последовательный (Ступенчатый) способ охлаждения водой аппаратуры технологических установок;

ж) применить устройства для кондиционирования охлаждающей воды на заводах, где имеются отложения солей на охлаждающих поверхностях холодильников.

III.3. Мероприятия по устранению в технологических процессах потери нефти и нефтепродуктов

Для уменьшения потери нефти со сточными водами и улучшения качества сдаваемой на нефтеперерабатывающие заводы нефти на нефтяных промыслах

должна производиться наиболее полная подготовка нефти к переработке, заключающаяся главным образом в обезвоживании и обессоливании [59] нефти непосредственно на нефтепромыслах или на площадках головных насосных станций нефтепроводов.

Необходимо также всемерное сокращение потерь нефти при добыче и транспортировке [40].

Потери нефти возможны из газовых магистралей, в местах, где больше всего скапливается конденсат. В таких местах должны быть установлены нефтесборные емкости. Много нефти теряется зачастую при подъеме из скважины насосно-компрессорных труб вместе с жидкостью, когда нефть заливают оборудование и территорию вокруг скважины.

Больше всего нефти теряется со сточными водами при спуске отстоя из сырьевых резервуаров. Происходит это потому, что конструкция существующего выпуска способствует образованию большой воронки, в которую и попадает нефть из верхнего слоя, находящегося над отстойной водой. Чтобы избежать этого, вместо сосредоточенного в одном месте отбора воды нужно устраивать рассредоточенный прием воды посредством дырчатых труб [60], расположенных по всему днищу резервуара. Значительному уменьшению потерь нефти и нефтепродуктов со сточной водой способствует автоматизированное управление технологическими аппаратами по спуску воды из них. На площадках перекачивающих станций уменьшение количества загрязнений и сбрасываемых сточных вод должно идти путем: а) улучшения качества монтажа и герметизации оборудования, трубопроводов и технологических установок и более тщательной приемки готовых устройств; б) разработки и устройства более совершенных конструкций сальников — уплотнений в насосных агрегатах; в) установки сборников для приема продукта во всех местах возможных его утечек; г) разработки и внедрения воздушных систем охлаждения; д) введения обязательного специального учета с привлечением лаборатории количества и качества сбрасываемых сточных вод, количества сбрасываемых со стоками нефтепродуктов и количества нефтепродуктов поступающих в сборники.

ГЛАВА IV. УТИЛИЗАЦИЯ НЕФТЯНЫХ ОТХОДОВ НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИХ ЗАВОДОВ

IV.1. Извлечение ценных веществ из производственных сточных вод НПЗ

Как уже указывалось, производственные сточные воды нефтепромыслов и нефтеперерабатывающих заводов могут быть использованы на нужды производственного водоснабжения. На нефти промыслах щелочные пластовые воды могут быть использованы для закачки в пласт, чтобы увеличить нефтеотдачу, так как они обладают повышенной нефтewымывающей способностью.

Пластовые воды нефтяных месторождений содержат иногда йод, бром, бор и другие ценные вещества, являющиеся сырьем для получения химических продуктов. Такие пластовые воды должны выделяться из вод нефтепромыслов и направляться на переработку на соответствующие промышленные предприятия, созданные на их базе.

Для йодной промышленности наиболее целесообразно использовать жесткие пластовые воды, содержащие йод от 25 мг/л и выше, которые требуют небольшого расхода кислоты для выделения йода. При использовании вод, в которых отсутствуют соли органических кислот и эмульгированная нефть, качество получаемого йода значительно выше.

Для получения брома можно использовать также жесткие пластовые воды с содержанием его не менее 250 мг/л.

Во многих случаях пластовые воды после очистки становятся пригодными для обратной закачки их в пласт с целью повышения давления в' пласте.

Очищенную пластовую воду можно использовать также для технических целей (бурения и нефтедобычи).

По ориентировочным данным может быть использовано следующее количество воды на 1 т добываемой нефти: для законтурного заводнения 1,6-2,5 м³; для добычи нефти (промывка скважин) 0,35 м³, для бурения новых скважин 0,30 м³, для прочих нужд 0,35 м³.

Особенно важно извлекать из производственных сточных вод такие ценные вещества, которые попадают в сточную воду по ходу технологического процесса и могут быть возвращены в производство; это в основном относится к извлечению из сточных вод нефти и нефтепродуктов.

Щелочные отбросы представляют собой водные растворы нафтенных мыл; растворы эти имеют коллоидный характер. Обычно щелочные отбросы содержат некоторое количество нефтепродукта (масла).

Щелочные отбросы можно разделить на три группы. К первой группе относятся отбросы, получаемые при выщелачивании и нейтрализации бензинов прямой гонки и деструктивной перегонки, ко второй — отбросы, получаемые при выщелачивании керосинов, дизельных топлив и газойлевых фракций, к третьей — отбросы от выщелачивания масляных дистиллятов или нейтрализации окисленных нефтяных масел.

В щелочных отбросах первой группы свободной щелочи содержится незначительное количество. Основная часть связанной щелочи находится в виде сернистого натрия. Количество щелочных отбросов этой группы невелико, и они в настоящее время почти не утилизируются.

Из сернистых щелочей от защелачивания бутан-бутеновой фракции, перекачиваемых на химический завод, производится товарный продукт — гидросульфид натрия — путем повышения их концентрации добавкой крепкой NaOH и продувкой сероводородом, получаемым на том же нефтеперерабатывающем заводе.

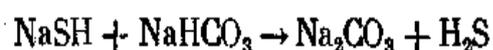
Эта операция избавляет заводы от значительного количества вредных сточных вод и дает ежегодно значительную экономию средств.

В настоящее время утилизация сернистых щелочей имеет в значительной степени случайный характер и зависит от благоприятных местных условий, например от наличия поблизости химического завода. В большинстве случаев сернистые щелочи не используют и сбрасывают в водоемы; они являются самым вредным загрязнением сточных вод нефтеперерабатывающих заводов.

Щелочные отбросы первой группы, если они содержат большое количество

фенольных соединений, можно использовать для борьбы с вредителями сельского хозяйства и как дезинфицирующее средство.

Если щелочные отбросы получены после выщелачивания бензинов кальцинированной содой, щелочь в щелочных отходах может быть регенерирована путем отдувки сероводорода из раствора при подогреве последнего до 50—70° по следующей реакции:



Выделяющийся сероводород необходимо использовать для производства серной кислоты.

Щелочные отходы второй группы, получаемые при выщелачивании каустической или кальцинированной содой керосиновых дистиллятов, газойлевых фракций и дизельных топлив, имеют наибольшее значение, поскольку они являются хорошим сырьем для производства мылонафта, асидола и асидол-мылонафта.

Как известно, при деэмульсации в качестве деэмульгатора применяют нейтрализованный черный контакт, представляющий собой водный раствор натриевых солей сульфокислот.

В результате разбивки нефтяной эмульсии указанные сульфо-соли почти полностью переходят в воду, полученную после деэмульсации. До последнего времени эту воду не использовали и спускали в заводскую канализацию. Как установлено проведенными работами, нагретая до температуры 45—50° деэмульсационная вода, содержащая сульфосоли, при добавлении ее к нефтяным эмульсиям способствует разбивке последних и этим снижает расход деэмульгатора.

Отбросы третьей группы, получаемые при выщелачивании масляных дистиллятов и нейтрализации окисленных масел, составляют значительную часть всех щелочных отбросов.

В состав масляных щелочных отбросов входят отбросы от щелочной очистки

масел (свыше 20 наименований). Щелочные отбросы этой группы отличаются по составу от отбросов второй группы сравнительно низким содержанием нафтеновых кислот и высоким содержанием минеральных масел.

Вопрос о рациональной утилизации масляных щелочных отбросов еще не решен окончательно.

Нафтеновые кислоты, содержащиеся в масляных фракциях нефтей, в значительной части теряются при кислотной очистке и в процессе сухого выщелачивания, а также вследствие уноса их с промывными водами при мокром выщелачивании. Но и те масляные нафтеновые кислоты, которые извлекаются из дистиллятов и находятся в щелочных отбросах, используются по целевому назначению очень незначительно; перерабатываются только щелочные отбросы от выщелачивания веретенных, трансформаторных и турбинных масел. При этом целевым продуктом является так называемый асидол-мылонафт. Так, например, на Краснодарском нефтеперерабатывающем заводе щелочные отходы, получаемые при очистке светлых нефтепродуктов, собирают в отдельную емкость. Из них на заводе вырабатывается мылонафт. Сбор щелочных отходов позволил улучшить работу нефтеловушек, так как уменьшилось образование нефтяной эмульсии в сточных водах, поступающих в них.

IV.2. Утилизация щелочных отходов нефтепереработки от очистки топлив

Объектом исследования были щелочные отходы нефтепереработки от очистки ферганских реактивных топлив.

При обработки щелочью керосина с целью удаления кислородсодержащих соединений был получен продукт с кислотным числом 240 мг KOH/г (выделенная смесь очистки топлива была разогнана на четыре фракции и первая фракция была подвергнута хроматографическому анализу на хроматографе с хроматографическим сорбентом 5% SE – 30 на хроматоке N-AW-HNDS, колонка стальная 2м с диаметром 4 мм, газ-носитель гелий со скоростью 60 мл/мин в

изотермическом режиме.

Предварительно были определены термодинамические характеристики компонентов (предположительно по запаху фенолов), удельные удерживаемые объемы, V_d см³/г, K распределения и теплота растворения гомологического ряда фенолов в жидкой фазе в тех же рабочих условиях. Результаты определения даны в таблице 8.

Таблица 8

**Термодинамические параметры растворения фенолов в жидкой фазе
(температура колонки 170°C)**

Компонент	V_d , см ³ /г	K_p	ΔH_c , кДж/моль
фенол	43,42	0,8477	13,03
М-презол	58,52	0,6282	17,81
1,2,5-ксиленол	82,70	0,4450	21,64

Как видно из приведенных данных, значения параметров растворения эталонов гомологического ряда фенолов, как удельный удерживаемый объем, коэффициент распределения и теплота растворения в жидкой фазе отличаются между собой из-за молекулярной массы, следовательно, и их смесь будет разделяться, что подтверждается полученной хроматограммой (рис. 7).

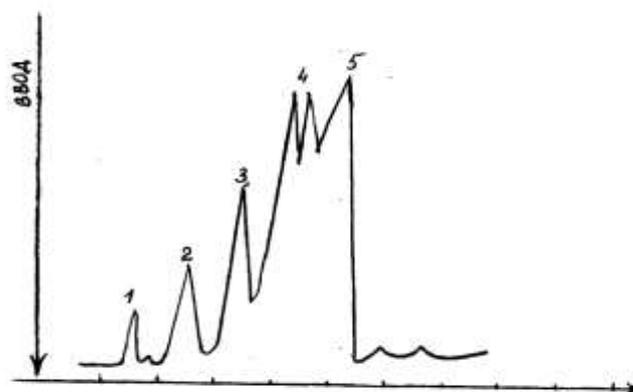


Рис.7. Хроматограмма разделения фенолов.

1- фенол, 2- презол, 3- 1,2,5 ксиленол, 4- 1,3,5,- ксиленол, 5- 1,3,4,- ксиленол

Из полученных результатов следует, что причиной резкого и неприятного запаха веществ, выделенных из щелочных отходов после очистки ферганских реактивных топлив, являются фенольные соединения.

Разделенные компоненты при препаративном выделении могут быть использованы в качестве реактивов, антиоксидантов, инсектицидов сырья для нефтехимического синтеза, при очистке масляных фракций от различных примесей и т.д.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ (ВЫВОДЫ)

1. Исходя из анализа литературных источников по нефтяным отходам нефтеперерабатывающих заводов даны характеристики этих заводов как производителя различных нефтепродуктов, и в то же время они являются источниками загрязнения окружающей среды.

2. Даны физико-химическая характеристика сточных вод нефтеперерабатывающих заводов, их влияние на природные водоемы, условия спуска их в водную среду, охарактеризованы мероприятия, уменьшающие количество вредных выбросов и по их устранению.

3. Определены способы и разработаны методы извлечения ценных веществ из производственных сточных вод нефтеперерабатывающих заводов, как например, после очистки они могут быть использованы на нужды производственного водоснабжения, для закачки в пласт с целью увеличения нефтеотдачи, для бурения и нефтедобычи, выделения сероводорода для производства серной кислоты и т.д.

4. С целью утилизации щелочных отходов нефтепереработки от очистки топлив, в частности, керосина получен продукт с кислотным числом 240 мг КОН/г, который был разогнан на четыре фракции и первая из них с сильным резким запахом была подвергнута анализу методом газо-жидкостной хроматографии. Сорбентом служил 5% SE – 30 на хроматоне N-AW-HNDS. Хроматограф с детектором по теплопроводности, снимались хроматограммы в изотермическом режиме.

5. Для определения условий анализа полученной смеси были определены термодинамические характеристики растворения эталон - фенолов в неподвижной жидкой фазе хроматографического сорбента SE – 30.

Из полученных результатов следовало, что значение параметров растворения эталонов гомологического ряда фенолов, как удельный удерживаемый объем (V.g, см³/г), коэффициент распределения (Kp) и теплота растворения (ΔH_s , кДж/моль) отличаются между собой из-за молекулярной массы и их смесь будет разделяться, что подтвердилось полученными хроматограммами.

6. Найдены пути рационального использования выделенных фенолов из щелочных отходов нефтепереработки как реактивов, антисептиков, инсектицидов, фунгицидов, антиоксидантов, сырья для нефтехимического синтеза, при очистке масляных фракций нефтеперегонки для удаления различных примесей и т.д.

ЛИТЕРАТУРА

1. И.А.Каримов Мировой финансово-экономический кризис, пути и меры по его преодолению в условиях Узбекистана. Ташкент. Экономика-2009 г.
2. Охрана биосферы и природопользование в УзССР. Сборник. Ташкент. ФАН, 1978, 288с.
3. Черножуков Н.И. Технология переработки нефти и газа. Ч. III. Очистка нефтепродуктов и производство специальных продуктов. Изд. 5-е, М., «Химия», 1967. 360 с.
4. Щицкова А.П., Новиков Ю.В., Гурвич В.С., климкина н.В. Охрана окружающей среды в нефтеперерабатывающей промышленности. М., Химия, 1980, 176с.
5. Евдокимов А.Ю., Фукс И.Г., Шабалина Т.Н., Багдасаров Л.Н. смазочные материалы и проблема экологии. М., Нефть и газ, 200, 424 с.
6. Голубев В.С., Шаповалова Н.С. Человек в биосфере. М., Изд-во ЛА-Варяг, 1995, 128с.
7. Амиров Я.С., Власов А.В., Михеева Э.А. Сбор и использование отработанных нефтепродуктов за рубежом., М., ЦНИИТИМС, 1981, 28с.
8. Воронович Н.В., Самойленко Е.Е. Технология утилизации сульфидсодержащих сточных вод. Ежеквартальный специализированный информационный бюллетень «Экология производства» (Химия и технология), М., 2007, №3, С.1-5.
9. Рудин М.Г. Справочник нефтепереработчика. ленинград, Химия, Ленинградское отделение, 1989, 464 с.
10. Сайдахмедов Ш.М. Развитие технологий производства смазочных масел в Узбекистане. Ташкент, ФАН, 2004, 112с.
11. Гвоздев В.Д., Ксенофонтов Б.С. Очистка производственных сточных вод и утилизация осадков. М., Химия, 1988, 132 с.
12. Захаров С.Л. Очистка сточных вод нефтебаз. Экология и промышленность России. М., 2001, 37 с.
13. Перспективы добычи нефти, газа и газового конденсата. В журн.

«Нефтегазовая промышленность Узбекистана – основная отрасль экономики страны», Ташкент, 2004, с. 34-35.

14. Богородокий А.К. Краткий курс общей экологии. Санкт-Петербург, Изд-во СПб Университета, 1992, 150с.

15. Белов П.С., Голубев И.А., Ниязова С.А. Экология производства химических продуктов из углеводородов нефти и газа. М, Химия, 1991, 254с.

16. Надиров Н.К. Нефть: вчера, сегодня, завтра. Алма-Ата, 1983, 220 с.

17. Сафиева Р.З. Физико-химия нефти. Технология переработки нефти. м., Химия, 1998, 448 с.

18. Абашеев Р.Г. Дезэмульсация нефти и ингибирование парафиноотложения химическими реагентами комплексного действия. Автореф...канд. техн. наук, УФА, 1986, 24 с.

19. Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти. УФА, Изд-во «Гилем», 2002, 670с.

20. Эрих В.Н. Химия нефти и газа. Ленинград, Изд-во «Химия», Ленинградское отделение, 1969, 282 с.

21. Глазов Г.И., Фукс И.Г. Производство нефтяных масел, м., Изд-во «Химия», 1976, 192 с.

22. Щицкова А.П., Новиков Ю.В., Гурвич Л.С., Климкина Н.В. Охрана окружающей среды в нефтеперерабатывающей промышленности. М., Химия, 1990, 176 с.

23. <http://www.buynet.ru/book/index/book/brhfkhtm/>

24. Азимова М.И. Процессы адсорбции и растворения n-парафиновых и ароматических углеводородов на моно- и полифазных сорбентах. Автореф...канд. хим. наук, Ташкент, 1983, 23 с.

25. Смидович Е.В. Технология переработки нефти и газа. ч.2, М., Химия, 1980, с. 186-201.

26. Сулимов А.Д. Каталитический реформинг бензинов. М., Химия, 1980, с. 8-52.

27. Мурзакаев Ф.Г. Охрана природы и природопользования. В кн. «Гигиена

окружающей сред в районах с высокоразвитой нефтяной, нефтехимической и химической промышленностью», УФА, 1977, с. 7-11.

28. Шамансуров С.С. Разработка комплексной технологии утилизации нефтесодержащего шлама. Автореф....канд.техн.наук, Ташкент, 2009, 23с.

29. Ахмедов К., Каримов К., Икрамов А. Нефть-газ кимеси ва технологияси, Ташкент, ИЛМ-Зиё, 2005, 210б.

30. Шарипов К.А. Нефть махсулотларининг тахлили ва ишлатишлиги, Ташкент, «Талкин», 2004, 120б.

31. Общая органическая химия (перевод с англ.). Под общей редакцией Д.Бартона и У.Д.Оллиса, М., Химия, 1991, т.1, 736 с.

32. Маслова Н.Б., Мещерякова С.В. Проблемы утилизации нефтешламов и способы их переработки. М. Издательский дом «Ноосфера», 2001.

33. Емашева О.М., Лубсандоржиева Л.К., Смирнов И.Н., Федорова Е.В. Вовлечение дренажных эмульсий и нефтешламов в товарную нефть. Химия и технология топлив и масел, 2003, №3, с.54.

34. Сафиева Р.З. Коллоидно-химические свойства нефтяных дисперсных систем и методы их исследования. В кн. Физико-химические основы технологии переработки нефти, М., Химия, 198, с. 116-236.

35. Доломатов М.Ю. Некоторые физико-химические аспекты прогнозирования свойств многокомпонентных смесей в условиях экстремальных воздействий. Российский химический журнал, 1990, №5, с. 632-639.

36. Современные методы исследования нефтей. Под редакцией Богомолова А.И. Ленинград, Недра, 1984, 432с.

37. Свергун Г.Н., Фейгин Л.А., рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. М., Наука, 1986, 280 с.

38. Александрова Э.А. и др. Коллоидный журнал, 1973, №5, с.945-947.

39. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии, Л., Химия, 1974, 351 с.

40. Рыбак Б.М. Анализ нефти и нефтепродуктов. М-Л. Гостоптехиздат, 1962, 888с.

41. Алексеев А.Н. Аналитическая химия, М., 1972, 450 с.

42. Иванов Л.В., Корнеев М.И., Технология переработки нефти и газа. М. Химия, 1996, 420с.
43. Чулков П.В., Чулков В.П. Топлива и смазочные материалы. Ассортимент, качество, применение, экономия и экология. М., Политехника, 1996, 304 с.
44. Нарметова Г.Р., Хамидов Б.Х., Рябова Н.Д., Арипов Э.А. Очистка, идентификация и применение нафтеновых кислот. Ташкент, ФАН, 1983, 144с.
45. Изъюрова А.И. Поведение нефти в водоеме. М., Гигиена и санатория, 1975, №5.
46. Монгайт И.Л., Конобеев С.И., Хаскин С.А. Очистка сточных вод нефтепромыслов и нефтеперерабатывающих заводов. М., Водоснабжение и санитарная техника, 1975, №1.
47. Монгайт И.Л. Рациональная схема очистки сточных вод нефтеперерабатывающих заводов. Сб. «Очистка промышленных сточных вод», М., Стройиздат, 1977.
48. Белов Л.С., Голубев И.А., Ниязова С.А. Экология производства химических продуктов из углеводородов нефти и газа, М., Химия, 1991, 254 с.
49. Химия и переработка углеводородов. Спец. выпуск, Переработка нефти. Справочник. М., Недра, 1998.
50. Ким С. Топливный эталон – российские перспективы. The chemical Journal, 2006, № 11, с. 34-37.
51. Иманкулов Н.Н. Разработка технологии получения экологически чистого биодизельного топлива на основе растительного сырья. Автореф....докт.техн.наук, Ташкент, 2012г., 38 с.
52. Oil and Gas J. Hydrocarbon Proc.. 1972, v.70, №21, p.63.
53. Хамидов Б.Н. Разработка способов и технологии получения нафтеновых кислот и нафтенатов и их применение. Автореф....докт.тех.наук, Ташкент, 1998, 38с.
54. Петров А.А. Углеводороды нефти. М.. Наука, 1984, 264с.
55. Шрагин С. Очистка масел фенолом. М., Гостоптехиздат, 1975, 60с.
56. Ленский Д.М., Степанова Н.Н. Системы и устройства для анализаторов

качества и свойств продуктов нефтепереработке и нефтехимии. М., ЦНИИТЭнефтехим, 1981, 51с.

57. Справочник нефтепереработчика. М., Химия, 1984, 264с.

58. Ашитко С.Г., Карпова Н.М. и др. Нефть, процессы и продукты ее углубленной переработки. Труды ВНИИНП, 1993, ч.5, с.98.

59. трубопроводный транспорт Казахстана (коллектив авторов) Алма-Ата, Изд-во «Наука», 1985, 260с.

60. Шукруллаев Б.А., Юсупов Ф.М., Бектурдиев Г.М. Сульфинирование резервуарных нефтешламов Ангреноского терминала с целью получения асфальтобитума. Узб. хим. журнал, 2002, №5, с. 54-56.

61. статьи автора

62.