

**МИНИСТЕРСТВО ВЫШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЕ  
РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

**ТАШКЕНТСКИЙ АРХИТЕКТУРНО - СТРОИТЕЛЬНЫЙ ИНСТИТУТ**

На правах рукописи

**ШАМСИЕВА НАРГИС МИРАВАЗОВНА**

**УЛЬТРАЗВУКОВАЯ ЭЛЕКТРОКОАГУЛЯЦИОННАЯ  
ОЧИСТКА НЕФТЕСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ  
СТОЧНЫХ ВОД**

**ДИССЕРТАЦИЯ**

На соискание степени магистра по специальности : 5А580402 «Водоснабжение,  
канализация, охрана и рациональное использование водных ресурсов»

Работа рассмотрена и  
допускается к защите.  
Зав. кафедрой «Проекти-  
рование строительство и  
эксплуатация инженерных  
коммуникаций»  
Доц. Рашидов Ю.К.

Научный руководитель  
Доц. Рашидов Ю.К.

Научный консультант

Проф.Ризаев А.Н.

« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2012 г.

ТАШКЕНТ – 2012

## СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

	ВВЕДЕНИЕ .....	
1	СУЩЕСТВУЮЩИЕ ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ НЕФТЕСОДЕРЖАЩИХ СТОКОВ .....	
1.1	Характеристика и классификация нефтесодержащих стоков.....	
1.1.1	Классификация сточных вод .....	
1.1.2	Анализ методов очистки нефтесодержащих вод .....	
1.1.2.1	Механическая очистка .....	
1.1.2.2	Физико-химическая очистка .....	
1.1.2.3	Химическая очистка .....	
1.1.2.4	Биологическая очистка .....	
1.1.3	Установка доочистки сточных вод от нефтепродуктов .....	
1.1.4	Новые технологии очистки от нефтяных загрязнений .....	
1.1.5	Электро - лучевые технологии очистки химически загрязненных сточных вод.....	
1.2	Существующие технологий очистки нефтесодержащих стоков	
1.3	Применяемые технологии очистки нефтесодержащих стоков на предприятиях компании ДАТК «ЎЗБЕКИСТОН ТЕМИР ЙЎЛЛАРИ»	
1.3.1	Схемы очистки нефтесодержащих стоков .....	
2.	НАУЧНЫЕ ПРЕДПОСЫЛКИ ПРИМЕНЕНИЯ УЛЬТРАЗВУКА ДЛЯ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ЭЛЕКТРОКОАГУЛЯЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ ОЧИСТКИ НЕФТЕСОДЕРЖАЩИХ СТОЧНЫХ ВОД.	
2.1	Акустические эффекты в жидкой фазе.....	
2.1.1	Влияние звуковых волн на различные жидкости .....	
2.1.2	Влияние звуковых вол различного диапазона на эмульгированные жидкости	
2.2	Технологические эффекты ультразвуковой обработки .....	

2.3	Использование ультразвука в процессах очистки от эмульгированных нефтепродуктов .....
3.	ВЫБОР ТЕХНОЛОГИЙ ОЧИСТКИ НЕФТЕСОДЕРЖАЩИХ СТОКОВ ПРЕДПРИЯТИЙ ЖЕЛЕЗНОДОРОЖНОГО ТРАНСПОРТА С ПОМОЩЬЮ ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИИ В УЛЬТРАЗВУКОВОМ ПОЛЕ.....
3.1	Способы очистки сточных вод с помощью электрофлотации в ультразвуковом поле.....
3.2	Технологическая схема установки для очистки нефтесодержащих стоков с помощью ультразвука.....
3.3	Использование ультразвука в реагентных методах очистки нефтесодержащих сточных вод предприятий железнодорожного транспорта .....
3.4	Исследование влияния ультразвуковой обработки на эффективность удаления нефтепродуктов .....
	ОБЩИЕ ВЫВОДЫ. ....
	ПРИЛОЖЕНИЯ.....
	СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ. ....

Утверждаю  
Зав. кафедрой ПСЭИК  
к.т.н., доц. Рашидов  
Ю.К.  
«\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_  
2011 г.

## ЗАДАНИЕ ПО ПОДГОТОВКЕ И НАПИСАНИЮ МАГИСТЕРСКОЙ ДИССЕРТАЦИИ

Магистерская диссертация по теме: Ультразвуковая электрокоагуляционная очистка нефтесодержащих производственных сточных вод

название (с указанием материалов конкретных организаций)

утверждённая приказом ректората института от «1» \_\_\_\_\_ 03 \_\_\_\_\_ 2011  
г.

за номером 2/97 по кафедре ПСЭИК

за слушателем Шамсиева Наргис Миравазовна

научный руководитель Доц. Рашидов Ю.К.

Ф.И.О., занимаемая должность, учёная степень, учёное звание

должна быть подготовлена и представлена к предварительной защите на кафедру 10 июня 2012 г.

число, месяц, год

В работе будут использованы: Авторефераты, справочная литература, КМК, статьи журналов, отчёты о научно-исследовательской работе,

Практические, балансовые и др. материалы, стат. данные др. ведомств и т.п. за годы публикации,

материалы семинаров, обзорные проспекты, брошюры, каталоги

труды и т.д. законодательные и нормативные акты, инструкции и т.п.

современного оборудования, руководство по проектированию, монтажу и эксплуатации систем очистки воды

В работе предусматривается: рассмотрение существующих технологий очистки

нефтесодержащих стоков, технологий очистки нефтесодержащих стоков, аналит. таблицы, группировочные таблицы, графики, схемы, диаграммы, математические модели и т.п. характеристики и классификация нефтесодержащих стоков, классификация

сточных вод, анализ методов очистки нефтесодержащих вод, механическая очистка, физико-химическая очистка, химическая очистка, биологическая очистка. Установка доочистки сточных вод от

нефтепродуктов. Новые технологии очистки от нефтяных загрязнений. Электро - лучевые технологии очистки химически загрязненных сточных вод. Существующие технологий очистки нефтесодержащих стоков предприятий железнодорожного транспорта. Состав, количество и режим поступления производственных вод от предприятий железнодорожного транспорта. Акустические эффекты в жидкой фазе, технологические эффекты ультразвуковой обработки, использование ультразвука в процессах очистки от эмульгированных нефтепродуктов, выбор технологий очистки нефтесодержащих стоков с помощью электрофлотации в ультрозвуковом поле

В работе предусматривается изложение следующих групп вопросов:

1-я группа Существующие технологии очистки нефтесодержащих стоков

название

2-я группа Научные предпосылки применения ультразвука для интенсификации электрокоагуляционных процессов очистки нефтесодержащих сточных вод

название

3-я группа Выбор технологий очистки нефтесодержащих стоков предприятий железнодорожного транспорта с помощью электрофлотации в ультрозвуковом поле

название

4-я группа \_\_\_\_\_

название

Задание выдано \_\_\_\_\_

число, месяц, год

Научный руководитель Доц. Рашидов Ю.К.

подпись, Ф.И.О., дата

Задание принял слушатель Шамсиева Н. М.

График завершения магистерской диссертации в первоначальном варианте

Глава I. Существующие технологии очистки нефтесодержащих стоков

название первой главы диссертации в первоначальном плане и сроки представления

Глава II. Научные предпосылки применения ультразвука для интенсификации электрокоагуляционных процессов очистки нефтесодержащих сточных вод

название первой главы диссертации в первоначальном плане и сроки представления

Глава III. Выбор технологий очистки нефтесодержащих стоков предприятий железнодорожного транспорта с помощью

*электрофлотации в ультразвуковом поле*

---

название первой главы диссертации в первоначальном плане и сроки представления

Предварительная защита диссертация на кафедре 1 июня 2011 г.  
срок, дата, год

Задание выдано

научный руководитель магистерской диссертации

*Доц. Рашидов Ю.К.*

Ф.И.О.

подпись

дата

Задание принял

*Шамсиева Наргис Миравазовна*

Ф.И.О., слушателя, подпись

дата

## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность темы:

В индустриальных странах с высоким уровнем развития производства процесс очистки промышленных стоков, как одно из мероприятий охраны природы, приобрел значение проблемы государственной важности. Залповые выбросы сточных вод, сбрасываемые предприятиями железнодорожного транспорта, содержат большое количество нефтепродуктов, аммиака, альдегидов, смол, поверхностно-активных веществ (ПАВ), фенолов и других вредных веществ.

При попадании их в открытые водоемы изменяется запах, вкус, окраска, поверхностное натяжение, вязкость воды, уменьшается количество растворенного кислорода, появляются вредные органические вещества, вода приобретает токсические свойства и представляет угрозу не только для человека, но и для природы.

Присутствие в стоках высоких концентраций различных загрязнителей создает серьезные трудности как при очистке сточных вод, так и при утилизации образующегося осадка. Для более эффективной очистки сточных вод целесообразно разделять их на потоки с применением локальных (цеховых) очистных сооружений.

В связи с этим разработана установка комплексной очистки локальных сточных вод, которая была бы не только экологически (социально) обоснована, но и экономически оправдана, и включение ее в систему очистных сооружений различных предприятий представляется перспективным и является немаловажным вкладом в решение актуальной проблемы охраны окружающей среды.

Цель работы: Разработка модуля ультразвуковой обработки сточных вод установки комплексной очистки локальных сточных вод предприятий железнодорожного транспорта, содержащих нефтепродукты, ПАВ и фенольные соединения.

**Методика исследований:** Проведение экспериментальных исследований по режимам очистки нефтесодержащих стоков на предприятиях железнодорожного транспорта завода ТашТРЗ.

**Научная новизна** Разработка комплексной установки для очистки нефтесодержащих стоков

**Практическая ценность:** Данная технология обеспечивает безопасность производства, повышает качество очищаемой воды, сокращает эксплуатационные расходы на предприятиях железнодорожного транспорта «ДАТК Ўзбекистон Темир Йўллари».

**Реализация работы.** Комплексная установка разрабатывается для очистки нефтесодержащих сточных вод поступающие от предприятий железнодорожного транспорта

**Апробация работы.** Результаты исследований докладывались на конференциях:

**Публикации** – по теме диссертации опубликованы печатная работа

Работа выполнялась в ТАСИ на кафедре «Проектирование строительство и эксплуатация инженерных коммуникаций».

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, общих выводов и рекомендации, списка использованной литературы, включающего наименований, приложений.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обосновывается актуальность выбранной темы, ставится цель работы, ее научная новизна и практическая ценность, реализация и краткое содержание работы.

**В первой главе** дан обзор существующих методов очистки нефтесодержащих сточных вод поступающих из различных предприятий и от предприятий железнодорожного транспорта; даны сравнительные характеристики по основным показателям очистки нефтесодержащих сточных вод различными методами; рассмотрен механизм очистки нефтесодержащих сточных вод помощью различных установок; обоснована необходимость создания новых комплексных очистных сооружений для очистки нефтесодержащих сточных вод.

**Во второй главе** приводятся современные методы акустической обработки эмульгированных сточных вод. Выбирается технология ультразвуковой обработки от эмульгированных нефтепродуктов в сточных водах предприятий же

**В третьей главе** приводятся экспериментальные данные и расчеты эффективности удаления нефтепродуктов с помощью модуля ультразвуковой обработки в компактной установке для очистки нефтесодержащих сточных вод.

# **ГЛАВА 1. СУЩЕСТВУЮЩИЕ ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ НЕФТЕСОДЕРЖАЩИХ СТОКОВ**

## **1.1. ХАРАКТЕРИСТИКА И КЛАССИФИКАЦИЯ НЕФТЕСОДЕРЖАЩИХ СТОКОВ.**

### **1.1.1. Классификация сточных вод**

Нефть является одним из основных источников энергии и одним из главных сырьевых ресурсов практически всех видов транспорта. С другой стороны, нефть и получаемые из нее нефтепродукты в конце технологического цикла за вычетом топлива и готовой продукции превращаются в отходы. Нефте содержащие отходы и потери нефтепродуктов в количественном и качественном отношении являются одними из основных загрязнителей окружающей среды - водоемов, почвы и воздуха.

Во многих крупных городах развитых стран, в том числе и Узбекистане, сосредоточены предприятия машиностроительной, химической, металлургической, электротехнической, нефтеперерабатывающей, судостроительной, пищевой и других отраслей промышленности, потребляющих нефтепродукты и растворители в виде топлива, смазочных масел, консистентных смазок, промывочных жидкостей и т.п. На этих предприятиях образуется большое количество нефте содержащих отходов, а также сточных вод, содержащих нефтепродукты. Потери нефтепродуктов при транспортировании и в технологических циклах предприятий распределяются следующим образом, ( в %):

Двигатель внутреннего сгорания.....	38,1
Промышленные механизмы.....	27,3
Прибрежные анкеры.....	11,2
Железнодорожный транспорт.....	2,4
Остальные типы транспорта.....	10,8
Нефтезаводы и нефтехимические предприятия.....	6,3
Случайные проливы.....	4,2
Операции по промывке танкеров вдали от берега.....	2,1

Таким образом, около 65 % общего сброса нефтепродуктов в окружающую среду составляют сбросы от промышленных механизмов и транспортных средств. Кроме неизбежных технологических потерь (угар в двигателях внутреннего сгорания, унос со стружкой, испарение и т.п.), имеют место потери, которые можно и нужно избежать благодаря повышению технологической дисциплины. Например, многие годы у нас в стране на предприятиях и на транспорте моют и обезжиривают детали горючими жидкостями - бензином, керосином, ацетоном и т.п., т.е. жидкостями, совершенно не предназначенными для этих целей. Помимо потерь ценных нефтепродуктов это является еще причиной немалого количества пожаров. В результате усилий государственного пожарного надзора в странах СНГ по замене легковоспламеняющихся жидкостей на пожаробезопасные технические моющие средства удалось добиться

высвобождения 945 тыс. т нефтепродуктов более чем на 73 тысячах участков и цехов, однако в масштабах страны в этом отношении имеются еще значительные резервы.

Большинство отечественных предприятий имеет локальные очистные сооружения. При очистке воды на них выделяется большое количество нефтесодержащих осадков и жидких нефтеотходов. Значительная часть сточных вод, содержащая нефтепродукты, попадает в городскую канализацию. Нефтепродукты отрицательно влияют на режим работы биологических станций аэрации. Присутствие нефтепродуктов, особенно легко воспламеняющихся жидкостей, в канализационных коллекторах создает опасность взрыва и разрушения как коллекторов, так и перекачивающих насосных станций.

Содержание нефтепродуктов в сточных водах предприятий, поступающих в городскую канализацию, во многих случаях достигает 50-100 мг/л (машиностроительные, металлургические заводы), а иногда доходит до нескольких сотен мг/л (авто и вагоноремонтные предприятия, заводы железобетонных изделий, автомобильные хозяйства). В общем, содержание нефтепродуктов в сточных водах, поступающих, например, на ташкентские станции аэрации, колеблется в пределах 3—13,7 мг/л, в сточных водах после биологической очистки — в пределах 0,3-1,7 мг/л. Эффективность удаления нефтепродуктов на станциях в целом составляет 80—97 %.

Многолетняя практика работы станций аэрации показывает, что значительные трудности в эксплуатации очистных сооружений возникают из-за периодических поступлений со сточными водами больших количеств нефтепродуктов и жиров. Работа, например, Саларской станции аэрации неоднократно нарушалась из-за "залповых" сбросов нефтепродуктов.

Большое количество нефтепродуктов поступает с ливневыми водами. Они смывают с уличных покрытий и с территорий промышленных

предприятий пыль, сор, пролитые нефтепродукты, конденсат выхлопных газов автотранспорта и др. В результате происходит загрязнение донных отложений водоемов, которое суммируется с загрязнениями от поступающих туда промышленных сточных вод и неконтролируемых сбросов отходов.

Зимой в водоемы городов большое количество нефтепродуктов поступает со сбрасываемым снегом, загрязнение которого нефтепродуктами составляет  $0,3—0,6 \text{ кг/м}^3$ , а взвешенными веществами —  $1,25-12 \text{ кг/м}^3$ , что помимо загрязнения воды способствует образованию нефтесодержащих донных отложений.

В настоящее время около 25 % воды ташкентского водопровода подается через городскую водопроводную сеть на технологические нужды, в том числе на мойку автомобилей, автоагрегатов, автобусов, трамваев, электропоездов и т.п. На мойку автомобилей только расходуется ежегодно  $2,7 \text{ млн. м}^3/\text{год}$  воды, а за год по автохозяйствам и автопредприятиям города расход составляет до  $503 \text{ млн. м}^3/\text{год}$ . Образующиеся сточные воды сильно загрязнены нефтепродуктами и механическими примесями. Расчетная степень загрязненности при проектировании очистных сооружений для производственных сточных вод составляет по нефтепродуктам до  $800 \text{ мг/л}$ , по взвешенным веществам —  $1200 \text{ мг/л}$ . Для ливневых вод те же значения соответствуют  $200$  и  $2150 \text{ мг/л}$  (СНиП 2.04.03.-97).

Одной из главных причин загрязнения водоемов, рек и почвы нефтепродуктами является отсутствие возможности их утилизации и обезвреживания, в результате чего однажды задержанные на очистных сооружениях нефтеотходы тем или иным путем вновь попадают в канализацию и водоемы, приводя к бессмысленной трате огромных государственных средств.

Сточные воды, содержащие нефть, нефтепродукты и различные химические вещества (тетраэтилсвинец, фенолы и др.) можно классифицировать следующим образом:

Классификация сточных вод.

Таблица 1.1

<b>Сточные воды</b>		
Технологические процессы, связанные с получением сточных вод	Методы вторичного использования вод и извлечение из них полезных веществ	Дисперсный состав загрязнителя
свободные и связанные, воды содержащиеся в сырье и исходных продуктах		нерастворимые примеси с частицами $10^{-5}$ - $10^{-4}$ м и более
промывные воды		коллоидные растворы
водные экстракты и адсорбционные жидкости		растворенные газы и молекулярно - растворимые органические вещества
охлаждающие жидкости		электролиты
технические воды		
дождевые и талые воды с территории		
потенциальных загрязнителей		

Сущность данной классификации заключается в том, что все сточные воды делятся по дисперсионному составу загрязняющего вещества на четыре группы.

Два первых направления классификации не позволяют систематизировать примеси сточных вод для последующей разработки принципов выбора эффективных систем очистки.

Третье направление классификации с этой точки зрения является более подходящим. Классификация третьей группы позволяет для каждой из выше перечисленных групп предложить определенные методы очистки воды.

До недавнего времени практически не рассматривали количество растворенной нефти в воде. Современные исследования дают возможность судить о растворимости разных нефтепродуктов в воде в зависимости от различных факторов.

При непродолжительности контакта нефтепродуктов с водой без перемешивания последних количество нефтепродуктов, перешедших в воду незначительно, с увеличением времени оно возрастает. С увеличением контакта от 2 до 120 часов количество нефти в воде возрастает от 0,2 до 1,4 мг/л, дизельного топлива - от 0,2 до 0,8 мг/л, а растворимость бензинов зависит не только от времени, но и от метильных и метиленовых групп углеводородов, входящих в состав бензина. Для метильных и метиленовых групп концентрация бензина А76 в воде при контакте от 2 до 120 часов увеличивается от 1,4 до 11,9 мг/л, а для ароматических углеводородов при тех же параметрах в бензине А76 - от 2,6 до 34 мг/л.

В воде основная часть нефтепродуктов находится в грубодисперсном (капельном) состоянии, образуя плавающую пленку или слой. Меньшая часть находится в тонкодисперсном состоянии, образуя эмульсию «нефть в воде». Эта эмульсия весьма устойчива, она не разрушается в течение длительного времени.

Согласно С.Л. Захарову нефтесодержащие сточные воды включают:

- отстойные (из продуктовых резервуаров, в которых они образовывались в результате отстаивания обводненных нефтепродуктов);
- обмывочные (после мытья бочек и цистерн подвижного состава, закрытых производственных площадей и сливноналивных эстакад);
- загрязненный конденсат (от паронагревательных устройств для темных нефтепродуктов);
- воду, использованную для уплотнения сальников и охлаждения подшипников нефтяных насосов.

Объем отстойных вод зависит от степени обводненности нефтепродуктов, которая определяется условиями их транспортировки и хранения. Вода просачивается в емкости через образовавшиеся неплотности во время дождей и при транспортировке в цистернах, конденсируется из воздуха в период хранения, попадает при пропарочной промывке подвижного состава, разогреве острым паром темных нефтепродуктов.

Обводненность нефтепродуктов при доставке по воде в наливных судах составляет 1-6%, железнодорожным транспортом или по трубопроводам 0,25-6%.

**Отстойные воды** из резервуаров сбрасываются периодически объемом 10-25 м<sup>3</sup> один раз в 10-20 суток. Содержание нефтепродуктов (кроме мазутов) в отстойных водах составляет до 8000, взвешенных частиц до 20, БПК до 80 мг/л, в мазутных водах соответственно до 10000, 100 и 200 мг/л.

**Обмывочные сточные воды** образуются в количестве 0,5-1 м<sup>3</sup> на 1000 т грузооборота нефтебазы. Объем сточных вод от мытья (пропарки) бочек составляет ~ 0,2 м<sup>3</sup> на бочку.

Объем сточных вод от пропарки железнодорожных цистерн пропорционален пропариваемым площадям. Содержание нефтепродуктов в обмывочных водах составляет до 1000, взвешенных веществ до 600, БПК до 200 мг/л. В сточных водах после пропарки цистерн содержание

нефтепродуктов иногда достигает 12000, взвешенных веществ 50, БПК 200 мг/л.

При зачистке резервуаров от нефти и нефтепродуктов образуются высококонцентрированные сточные воды в количестве 0,4-0,6 м<sup>3</sup> на 1000 т грузооборота. Эти воды отводят в шламонакопители, из которых отстоянная вода подается в гравийные фильтры для предварительной очистки перед поступлением на стадию высоконапорного баромембранного разделения.

**Загрязненный конденсат** поступает от парогревателей устройств при нарушении плотности трубных коммуникаций. При качественном монтаже и высоком уровне эксплуатации этот вид загрязненных вод можно свести к минимуму. Загрязненность конденсата нефтепродуктами, в основном мазутом, колеблется от 0-20 мг/л до 50-100 мг/л.

Вода, используемая для уплотнения сальников и охлаждения подшипников нефтяных насосов, содержит примеси нефтепродуктов в количестве 10-50 мг/л. Таких вод образуется 10-20 м<sup>3</sup> на 1000 т грузооборота.

Среднегодовой суммарный объем производственных сточных вод (на 1000 т грузооборота) на нефтебазах и перекачивающих станциях нефтепродуктов приведен в таблице 1.2.

Среднегодовой суммарный объем производственных сточных вод  
(на 1000 т грузооборота).

Таблица 1.2

<b>Предприятие</b>	<b>Объем сточных вод, м<sup>3</sup></b>
Перевалочные нефтебазы и эстакады	49-198
Распределительные нефтебазы	27-68
Перекачивающие станции магистральных нефтепроводов	7-11

Особым видом нефтезагрязненных вод являются балластные воды, которые поступают на нефтебазы при перевозке нефти и нефтепродуктов. Содержание нефтепродуктов в этих водах достигает 5000 мг/л.

### **1.1.2 Анализ методов очистки нефтесодержащих вод**

В настоящее время действует система сбора и рационального использования отработанных нефтепродуктов, регламентируемая «Временным положением об организации сбора и рационального использования отработанных нефтепродуктов». В соответствии с этим " Временным положением ":

- 1) отработанные нефтепродукты подлежат обязательному сбору всеми предприятиями, независимо от объема потребления товарных масел и других нефтепродуктов;
- 2) запрещается слив отработанных нефтепродуктов в почву, канализационные системы и водоемы;
- 3) предприятия по обеспечению нефтепродуктами обязаны беспрепятственно принимать отработанные нефтепродукты от всех предприятий и физических лиц;
- 4) порядок сбора отработанных нефтепродуктов, технические требования к ним, правила приемки и безопасности, а также методы испытаний осуществляются в соответствии с ГОСТ 21046-86 " Нефтепродукты отработанные. Общие технические условия".

Нашли применение следующие направления использования отработанных нефтепродуктов:

- целевая переработка (регенерация) для получения компонентов масел, которая может быть осуществлена как на нефтеперерабатывающих заводах, так и на локальных специализированных установках непосредственно в местах образования;

- совместная переработка с нефтью (следует иметь в виду, что при такой переработке количество отработанных масел, добавляемых к сырой нефти, не должно превышать 1%, так как наличие загрязнений и присадок в маслах отрицательно сказывается на работе электрообессоливающих установок);
- использование в качестве добавок к котельному топливу (из-за повышенной зольности необработанные масла можно добавлять в количестве не более 10-25% от основного топлива, а после отстоя из отработанных масел воды и механических примесей можно смешивать их с топливом в любых соотношениях);
- использование для смазки металлических форм при изготовлении бетонных и железобетонных изделий, а также в производстве строительных материалов в качестве вспучивающей добавки (при производстве керамики) или пластификатора вязких битумов.

На предприятиях железнодорожного транспорта в основном используются очистные сооружения общего типа, предназначенные для очистки всех нефтесодержащих вод. Обычно эти очистные сооружения включают механическую, физико-химическую и биологическую очистку. Это породило большое разнообразие способов их очистки, которые можно разделить на механические, физико-химические, биохимические и термические.

Известно отрицательное влияние ПАВ и на неорганическую среду - интенсивная эрозия почв, повышение коррозии металлов, ускорение процессов старения железобетонных конструкций и т. д. В большинстве областей

Узбекистана установлена норма ПАВ в сточных водах, сбрасываемых в городскую водоотводящую сеть, на уровне ПДК водоема рыбохозяйственного назначения.

Широчайшее распространение этих веществ в производственных процессах и быту делает проблему очистки воды от ПАВ значимой и своевременной.

Обширная область применения ПАВ в производственных процессах обуславливает наличие этой группы загрязнений в самых различных категориях сточных вод. В общем случае, сточные воды, содержащие ПАВ, могут быть разделены на три категории по концентрации и составу сопутствующих загрязнений.

1. В большинстве случаев использование ПАВ связано с приготовлением моющих растворов высокой начальной концентрации. По мере снижения моющих свойств растворов и накоплением в них примесей эти растворы сбрасываются в системы водоотведения. Уже на этой стадии ПАВ начинают оказывать отрицательное воздействие на комплекс соединений, входящих в сточные воды, стабилизируя агрегативную устойчивость системы. Концентрация ПАВ в таких водах может достигать сотен и тысяч граммов на кубический метр. Это характерно для всех водоемких производств предприятий легкой промышленности, коммунально-бытового обслуживания и др.

2. Многие производственные процессы включают использование ПАВ в качестве эмульгаторов, смачивателей, собирателей, стабилизаторов, которые также переходят в сточные воды, однако в концентрациях, сопоставимых с другими загрязнениями. Концентрация ПАВ в таких сточных водах изменяется в пределах от десятков до сотен граммов на кубический метр. Эти категории сточных вод присутствуют практически во всех промышленных отраслях, использующих воду.

3. Широкое использование ПАВ в препаратах бытового назначения и стиральных порошков обуславливает тенденцию резкого возрастания количеств этих веществ в хозяйственно-бытовых сточных водах. Причем, концентрации ПАВ в этих водах приближаются ко второй группе производственных сточных вод.

### 1.1.2. Методы очистки сточных вод от нефтепродуктов

В процессе разработки технологической схемы очистки сточных вод, содержащих нефтепродукты, необходимо учитывать агрегативное состояние этих загрязнений в стоках.

Нефтепродукты в поверхностных сточных водах чаще всего находятся в трех основных состояниях:

- в молекулярно-растворенном, с крупностью частиц  $10^{-5} > d > 10^{-7}$  м;
- эмульгированном, с крупностью частиц  $10^{-3} > d > 10^{-5}$  м;
- дисперсном, с крупностью частиц  $d > 10^{-3}$  м.

Загрязнения, содержащиеся в виде дисперсия способны осаждаться, а также выделяться в виде пленки на поверхности воды в процессе отстаивания.

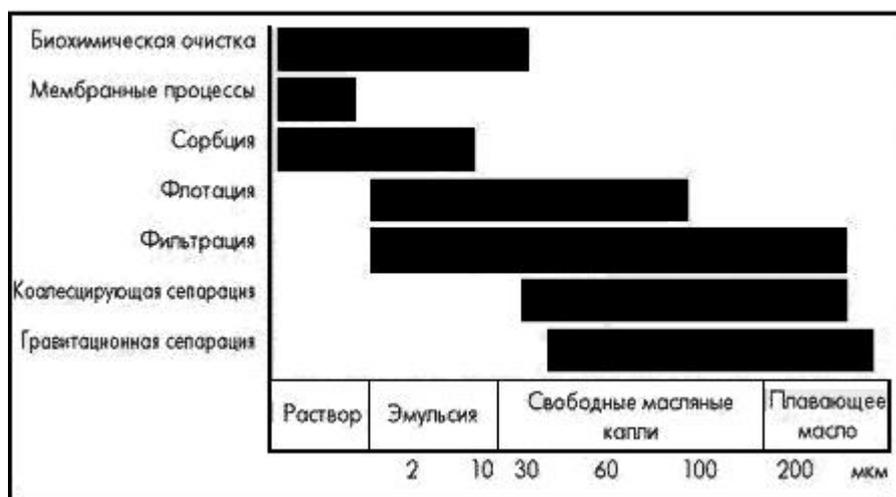
Эмульгированные загрязнения (коллоидные системы и эмульсии) стабильны в воде и практически не выделяются при отстаивании.

Молекулярно-растворенные загрязнения образуют с водой растворы.

В основе всех существующих технологических систем очистки нефтесодержащих сточных вод заложены следующие группы методов:

- механические;
- биохимические;
- физико-химические и электрохимические.

На рисунке представлены результаты исследования состояния нефтепродуктов в сточных водах и, соответственно, правильности выбора метода очистки этих вод.



Области эффективного применения различных методов очистки характеризуются различием состояния нефтепродуктов в сточных водах.

Современные технологические схемы очистки сточных вод, содержащих нефтепродукты, включают комбинацию нескольких методов (как механических, так и физико-химических). Таким образом, достигается необходимая степень очистки сточных вод.

Еще одной экологической проблемой сегодняшнего дня являются сточные воды, образующиеся в процессе мойки автомобилей. Такие сточные воды содержат поверхностно-активные вещества - ПАВ, которые входят в состав всех моющих средств.

Несмотря на производство биоразлагаемых поверхностно-активных веществ, водоемы продолжают загрязняться этими веществами, причем это относится как к поверхностным, так и к подземным водам.

В исследованиях, выполненных многими авторами, показано существенное влияние этих веществ практически на все виды живых организмов, растений и человека. В животном организме даже незначительные концентрации ПАВ изменяют проницаемость мембран, оказывают влияние на кумуляцию различных веществ, в том числе токсических, изменяют токсичность последних. Заслуживает внимание также влияние ПАВ на обмен в организме аминокислот, глюкозы и других веществ.

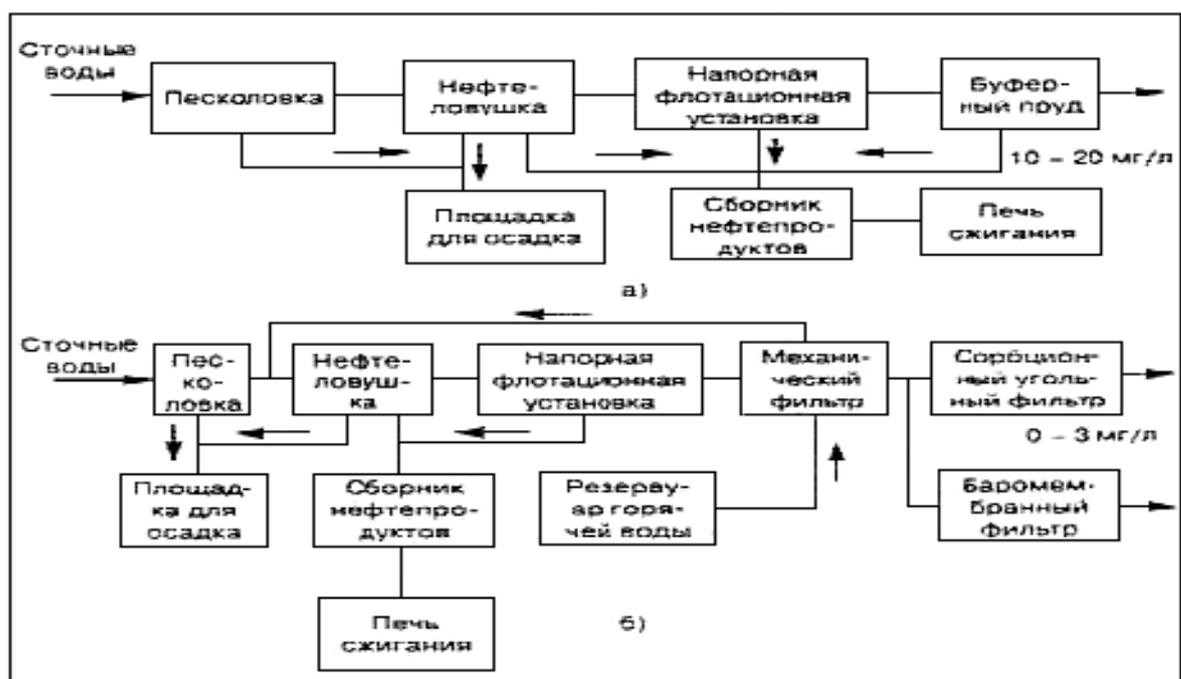
Значительный ущерб эти вещества наносят открытым водоемам как сложившимся природным экологическим системам, нарушая в них процессы самоочищения, и как источникам хозяйственно-питьевого водоснабжения, ухудшая целый ряд санитарно-химических показателей. В силу высокой капиллярной проницаемости ПАВ ими интенсивно загрязняются и подземные водоносные горизонты.

Характерным признаком ПАВ является изменение качества воды по таким показателям, как пенообразование, запах, привкус, окисляемость и др.

Весьма существенным, специфичным для ПАВ является эмульгирование некоторых видов загрязнений, например, нефтепродуктов, которое существенно повышается даже при малых концентрациях ПАВ. Это является неблагоприятным фактором с точки зрения хозяйственно-питьевого водоснабжения, процессов самоочищения водоема.

Следует отметить способность ПАВ воздействовать на другие виды загрязнений сточных вод, повышая их агрегативную устойчивость и усложняя последующую очистку. При этом собственно ПАВ являются трудноудаляемыми компонентами.

*Типовые технологические схемы очистки сточных вод от нефтепродуктов показаны на рисунке 1.*



а- с доочисткой на напорной флотационной установке; б- с глубокой доочисткой после напорной флотационной установки на механических сорбционных и баромембранных фильтрах.

### **1.1.3.1. Механическая очистка**

Способы механической очистки применяют для выделения нерастворенных грубодисперсных нефтепродуктов и механических примесей. Однако некоторые из этих методов (например, центрифугирование) могут использоваться для извлечения и тонкодиспергированных загрязнений.

Общим признаком данной группы методов очистки является то, что в их основе лежит гравитационная сепарация нефтепродуктов, взвесей и воды.

Механическая очистка является самым распространенным методом обработки воды, содержащей нефтепродукты и взвеси. В процессе механической очистки из сточных вод удаляются крупные загрязнения и крупнодисперсные примеси, находящиеся как в твердом, так и в жидком состоянии (в т. ч. нефтепродукты).

К сооружениям механической очистки следует отнести песколовки, нефтеловушки, отстойники, пруды накопители, гидроциклоны и центрифуги.

В процессе механической очистки из обрабатываемой воды удаляются загрязнения, имеющие крупность более 60 мкм.

Механическая очистка обеспечивает удаление взвешенных веществ из бытовых сточных вод на 60-65%, а из некоторых производственных сточных вод на 90-95%. Задачи механической очистки заключаются в подготовке воды к физико-химической и биологической очисткам. Механическая очистка сточных вод является в известной степени самым дешевым методом их очистки, а поэтому всегда целесообразна наиболее глубокая очистка сточных вод механическими методами.

Механическую очистку проводят для выделения из сточной воды находящихся в ней нерастворенных грубодисперсных примесей путем процеживания, отстаивания и фильтрования.

Для задержания крупных загрязнений и частично взвешенных веществ применяют процеживание воды через различные решетки и сита. Для выделения из сточной воды взвешенных веществ, имеющих большую или меньшую плотность по отношению к плотности воды, используют отстаивание. При этом тяжелые частицы оседают, а легкие всплывают.

Сооружения, в которых при отстаивании сточных вод выпадают тяжелые частицы, называются песколовками.

Сооружения, в которых при отстаивании загрязненных промышленных вод всплывают более легкие частицы, называются в зависимости от всплывающих веществ жироловками, маслоуловителями, нефтеловушками и другие.

Фильтрование применяют для задержания более мелких частиц. В фильтрах для этих целей используют фильтровальные материалы в виде тканей (сеток), слоя зернистого материала или химических материалов, имеющих определенную пористость. При прохождении сточных вод через фильтрующий материал на его поверхности или в поровом пространстве задерживается выделенная из сточной воды взвесь.

Механическую очистку как самостоятельный метод применяют тогда, когда осветленная вода после этого способа очистки может быть использована в технологических процессах производства или спущена в водоемы без нарушения их экологического состояния. Во всех других случаях механическая очистка служит первой ступенью очистки сточных вод.

### **Песколовки**

Песколовки предназначены для выделения механических примесей с размером частиц 200-250 мкм. Необходимость предварительного

выделения механических примесей (песка, окалины и др.) обуславливается тем, что при отсутствии песколовков эти примеси выделяются в других очистных сооружениях и тем самым усложняют эксплуатацию последних.

Принцип действия песколовки основан на изменении скорости движения твердых тяжелых частиц в потоке жидкости.

Песколовки делятся на горизонтальные, в которых жидкость движется в горизонтальном направлении, с прямолинейным или круговым движением воды, вертикальные, в которых жидкость движется вертикально вверх, и песколовки с винтовым (поступательно-вращательным) движением воды. Последние в зависимости от способа создания винтового движения разделяются на тангенциальные и аэрируемые.

Самые простейшие горизонтальные песколовки представляют собой резервуары с треугольным или трапециидальным поперечным сечением. Глубина песколовков 0,25-1 м. Скорость движения воды в них не превышает 0,3 м/с. Песколовки с круговым движением воды изготавливаются в виде круглого резервуара конической формы с периферийным лотком для протекания сточной воды. Осадок собирается в коническом днище, откуда его направляют на переработку или отвал. Применяются при расходах до 7000 м<sup>3</sup>/сут. Вертикальные песколовки имеют прямоугольную или круглую форму, в них сточные воды движутся с вертикальным восходящим потоком со скоростью 0,05 м/с.

Конструкцию песколовки выбирают в зависимости от количества сточных вод, концентрации взвешенных веществ. Наиболее часто используют горизонтальные песколовки. Из опыта работы нефтебаз следует, что горизонтальные песколовки необходимо очищать не реже одного раза в 2-3 суток. При очистке песколовков обычно применяют переносный или стационарный гидроэлеватор.

### **Отстойники**

Отстаивание - наиболее простой и часто применяемый способ выделения из сточных вод грубо дисперсных примесей, которые под действием гравитационной силы оседают на дне отстойника или всплывают на его поверхности.

### **Статические отстойники**

Нефтеперерабатывающие предприятия (нефтебазы, нефтеперекачивающие станции) оборудуют различными отстойниками для сбора и очистки воды от нефти и нефтепродуктов. Для этой цели обычно используют стандартные стальные или железобетонные резервуары, которые могут работать в режиме резервуара-накопителя, резервуара-отстойника или буферного резервуара в зависимости от технологической схемы очистки сточных вод.

Исходя из технологического процесса, загрязненные воды нефтебаз и нефтеперекачивающих станций неравномерно поступают на очистные сооружения. Для более равномерной подачи загрязненных вод на очистные сооружения служат буферные резервуары, которые оборудуют водораспределительными и нефтесборными устройствами, трубами для подачи и выпуска сточной воды и нефти, уровнемером, дыхательной аппаратурой и т.д. Так как нефть в воде находится в трех состояниях (легко-, трудноотделимая и растворенная), то попав в буферный резервуар, легко- и частично трудноотделимая нефть всплывает на поверхность воды. В этих резервуарах отделяют до 90-95% легкоотделимых нефтей. Для этого в схему очистных сооружений устанавливают два и более буферных резервуара, которые работают периодически: заполнение, отстой, выкачка. Объем резервуара выбирают из расчета времени заполнения, выкачки и отстоя, причем время отстоя принимают от 6 до 24 ч. Таким образом, буферные резервуары (резервуары-отстойники) не только сглаживают неравномерность подачи сточных вод на очистные сооружения, но и значительно снижают концентрацию нефти в воде.

Перед откачкой отстоявшейся воды из резервуара сначала отводят всплывшую нефть и выпавший осадок, после чего откачивают осветленную воду. Для удаления осадка на дне резервуара устраивают дренаж из перфорированных труб.

### **Динамические отстойники**

Отличительная особенность динамических отстойников заключается в отделении примеси, находящейся в воде, при движении жидкости.

В динамических отстойниках или отстойниках непрерывного действия жидкость движется в горизонтальном или вертикальном направлении, отсюда и отстойники подразделяются на вертикальные и горизонтальные.

Вертикальный отстойник представляет собой цилиндрический или квадратный (в плане) резервуар с коническим дном для удобства сбора и откачки осаждающегося осадка. Движение воды в вертикальном отстойнике происходит снизу вверх (для осаждающихся частиц).

Горизонтальный отстойник представляет собой прямоугольный резервуар (в плане) высотой 1,5-4 м, шириной 3-6 м и длиной до 48 м. Выпавший на дне осадок специальными скребками передвигают к приемку, а из него гидроэлеватором, насосами или другими приспособлениями удаляют из отстойника. Всплывшие примеси выводят с помощью скребков и поперечных лотков, установленных на определенном уровне.

В зависимости от улавливаемого продукта горизонтальные отстойники делятся на песколовки, нефтеловушки, мазутоловки, бензолловки, жироловки и т.п. Некоторые типы нефтеловушек представлены на рисунке 2.

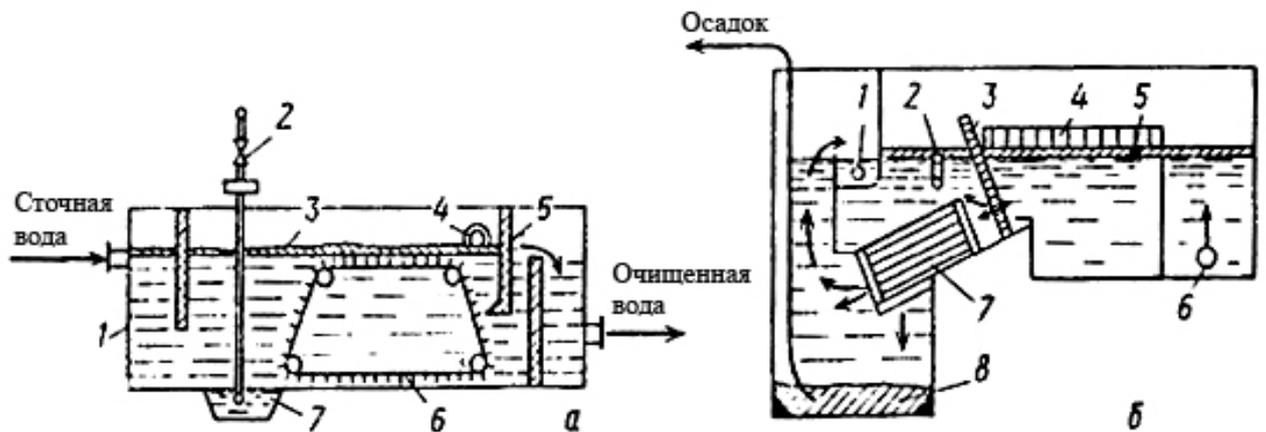


Рисунок 2 – Нефтеловушки.

а-горизонтальная: 1-корпус Нефтеловушки; 2-гидроэелеатор; 3-слой нефти;

4-нефтесборная труба; 5-нефтеудерживающая перегородка; 6-скребковый транспортер; 7-приямок для осадка:

б-тонкослойная: 1-вывод очищенной воды; 2-нефтесборная труба; 3-перегородка; 4-плавающий пенопласт; 5-слой нефти; 6-ввод сточной воды;

7-секция из гофрированных пластин; 8-осадок:

В радиальных отстойниках круглой формы вода движется от центра к периферии или наоборот. Радиальные отстойники большой производительности, применяемые для очистки сточных вод, имеют диаметр до 100 м и глубину до 5 м.

Радиальные отстойники с центральным впуском сточной воды имеют повышенные скорости впуска, что обуславливает менее эффективное использование значительной части объема отстойника по отношению к радиальным отстойникам с периферийным впуском сточных вод и отбором очищенной воды в центре.

### **Тонкослойные отстойники**

Чем больше высота отстойника, тем больше необходимо времени для всплытия частицы на поверхности воды. А это, в свою очередь,

связано с увеличением длины отстойника. Следовательно, интенсифицировать процесс отстаивания в нефтеловушках обычных конструкций сложно. С увеличением размеров отстойников гидродинамические характеристики отстаивания ухудшаются. Чем тоньше слой жидкости, тем процесс всплытия (оседания) происходит быстрее при прочих равных условиях. Это положение привело к созданию тонкослойных отстойников, которые по конструкции можно разделить на трубчатые и пластинчатые.

### **Трубчатые отстойники**

Рабочий элемент трубчатого отстойника - труба диаметром 2,5-5 см и длиной около 1 м. Длина зависит от характеристики загрязнения и гидродинамических параметров потока. Применяют трубчатые отстойники с малым (10°) и большим (до 60°) наклоном труб.

Отстойники с малым наклоном трубы работают по периодическому циклу: осветление воды и промывка трубок. Эти отстойники целесообразно применять для осветления сточных вод с небольшим количеством механических примесей. Эффективность осветления составляет 80-85%.

В круто наклонных трубчатых отстойниках расположение трубок приводит к сползанию осадка вниз по трубкам, и в связи с этим отпадает необходимость их промывки.

Продолжительность работы отстойников практически не зависит от диаметра трубок, но возрастает с увеличением их длины.

Стандартные трубчатые блоки изготавливают из поливинилового или полистирольного пластика. Обычно применяют блоки длиной около 3 м, шириной 0,75 м и высотой 0,5 м. Размер трубчатого элемента в поперечном сечении составляет 5x5 см. Конструкции этих блоков позволяют монтировать из них секции на любую производительность;

секции или отдельные блоки легко можно устанавливать в вертикальных или горизонтальных отстойниках.

### **Пластинчатые отстойники**

Пластинчатые отстойники состоят из ряда параллельно установленных пластин, между которыми движется жидкость. В зависимости от направления движения воды и выпавшего (всплывшего) осадка, отстойники делятся на прямоточные, в которых направления движения воды и осадка совпадают; противоточные, в которых вода и осадок движутся навстречу друг другу; перекрестные, в которых вода движется перпендикулярно к направлению движения осадка. Наиболее широкое распространение получили пластинчатые противоточные отстойники.

Достоинства трубчатых и пластинчатых отстойников - их экономичность вследствие небольшого строительного объема, возможность применения пластмасс, которые легче металла и не корродируют в агрессивных средах.

Общий недостаток тонкослойных отстойников - необходимость создания емкости для предварительного отделения легко отделимых нефтяных частиц и больших сгустков нефти, окалины, песка и др. Сгустки имеют нулевую плавучесть, их диаметр может достигать 10-15 см при глубине в несколько сантиметров.

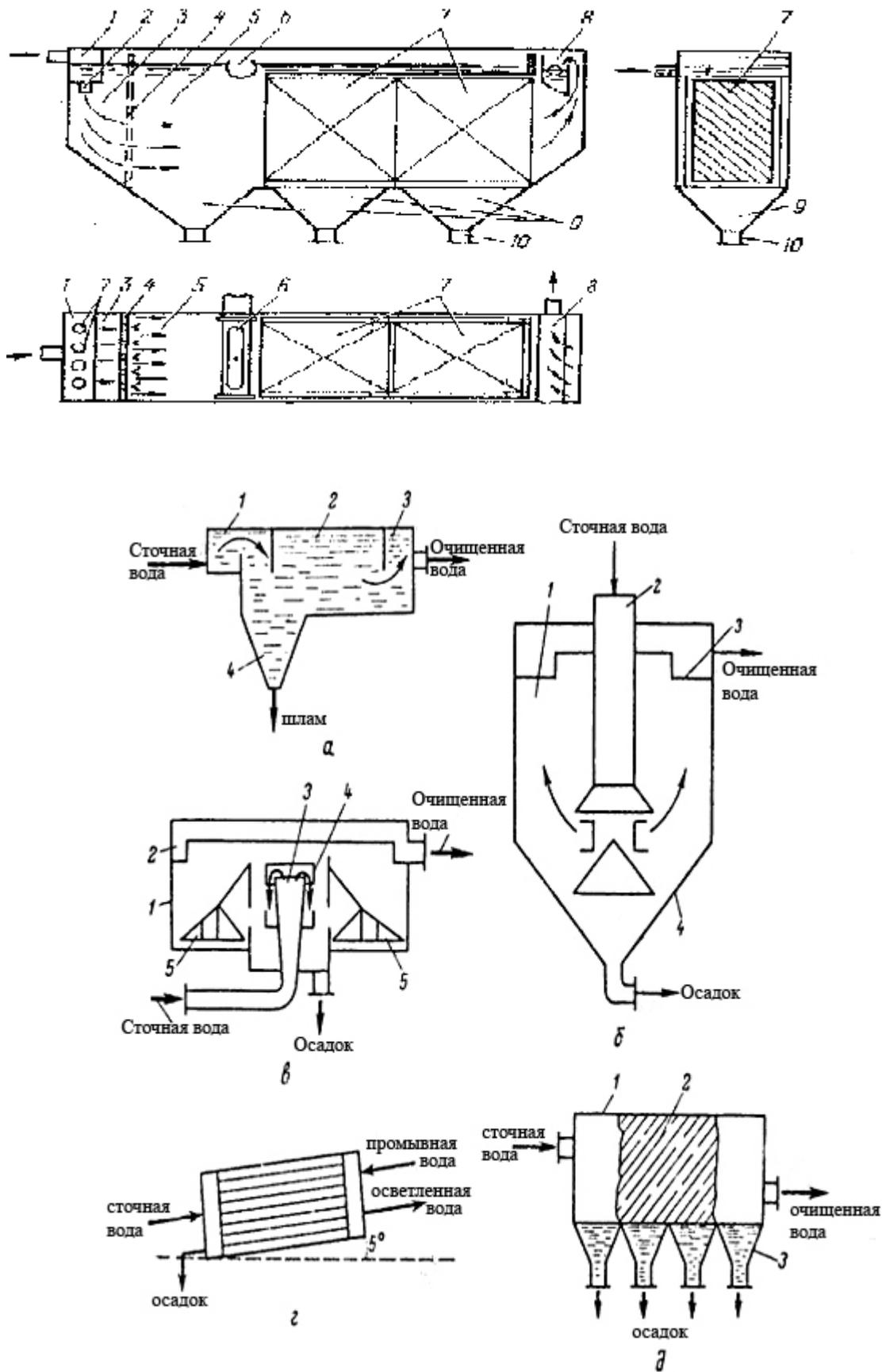


Рисунок 3 – Отстойники.

а - горизонтальный: 1-входной лоток; 2-отстойная камера; 3-выходной лоток; 4-прямоук:

б - вертикальный: 1-цилиндрическая часть; 2-центральная труба; 3-желоб; 4-коническая часть:

в - радиальный: 1-корпус; 2-желоб; 3-распределительное устройство; 4-успокоительная камера; 5-скребковый механизм:

г – трубчатый:

д – с наклонными пластинами: 1-корпус; 2-пластины; 3-шламоприёмник:

Такие сгустки очень быстро выводят из строя тонкослойные отстойники. Если часть пластин или труб будет забита подобными сгустками, то в остальных повысится расход жидкости. Такое положение приведет к ухудшению работы отстойника.

Принципиальные схемы отстойников приведены на рисунке 3.

### **Гидроциклоны**

Осаждение взвешенных частиц под действием центробежной силы проводят в гидроциклонах и центрифугах.

Для очистки сточных вод используют напорные и открытые (безнапорные) гидроциклоны.

При вращении жидкости в гидроциклонах на частицы действуют центробежные силы, отбрасывающие тяжелые частицы к периферии потока, силы сопротивления движущегося потока, гравитационные силы и силы инерции. Силы инерции незначительны и ими можно пренебречь. При высоких скоростях вращения центробежные силы значительно больше сил тяжести.

### **Напорные гидроциклоны**

В напорные гидроциклоны вода подается через тангенциально направленный патрубок в цилиндрическую часть. В гидроциклоне вода, двигаясь по винтовой спирали наружной стенки аппарата, направляется в коническую его часть. Здесь основной поток изменяет направление

движения и перемещается к центральной части аппарата. Поток осветленной воды в центральной части аппарата по трубе выводится из гидроциклона, а тяжелые примеси вдоль конической части перемещаются вниз и выводятся через патрубок шлама (рисунок 4а).

Промышленность выпускает напорные гидроциклоны нескольких типоразмеров. Для грубой очистки применяют гидроциклоны больших диаметров. Эффективность гидроциклонов находится на уровне 70%.

Гидроциклоны малого диаметра объединяют в общий агрегат, в котором они работают параллельно (рисунок 4б).

### **Безнапорные гидроциклоны**

Одним из технических приспособлений для сбора нефтяной пленки с поверхности воды является безнапорный гидроциклон.

Если в предыдущих конструкциях для вращения жидкости в гидроциклоне применяли подачу воды в гидроциклон по патрубку, расположенному по касательной в цилиндрической части, то в данном случае проводят отсос воды из гидроциклона по патрубку, расположенному по касательной внизу конической части гидроциклона. Такое расположение патрубка дает возможность образовывать внутри гидроциклона вращение жидкости, причем поступление воды из водоема происходит в верхней части гидроциклона.

Собранная с поверхности воды пленка нефтепродуктов, попадая в гидроциклон как более легкая, собирается в центре гидроциклона. По мере увеличения количества нефтепродуктов в гидроциклоне внутри него образуется конус из нефтепродуктов, который, увеличиваясь в размере, достигает нефтяного отборного патрубка, расположенного в центре гидроциклона.

Нефтепродукты по этому патрубку сбрасываются в специальные емкости на берегу водоема.

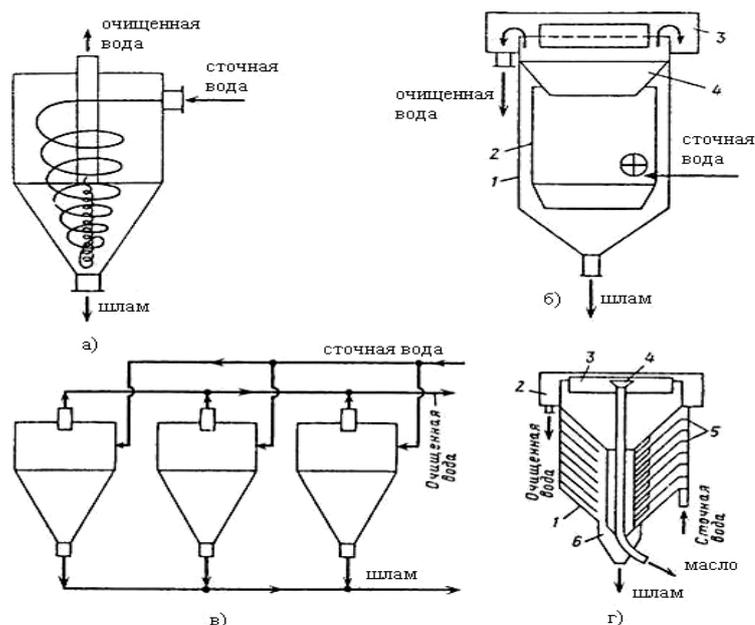


Рисунок 4 – Гидроциклоны.

а- напорный:

б- с внутренним цилиндром и конической диафрагмой: 1-корпус; 2-внутренний цилиндр; 3-кольцевой лоток; 4-диафрагма:

в- блок напорных гидроциклонов:

г- многоярусный гидроциклон с наклонными патрубками для отвода очищенной воды: 1-конические диафрагмы; 2-лоток; 3-водослив; маслосборная колонка; 5-распределительные лотки; 6-шламоотводящие щели:

## Центрифуги

Для удаления осадков из сточных вод могут быть использованы фильтрующие или отстойные центрифуги.

Центробежное фильтрование достигается вращением суспензии в перфорированном барабане, обтянутом сеткой или фильтровальной тканью.

Осадок остается на стенках барабана. Его удаляют вручную или ножевым съемом. Такое фильтрование наиболее эффективно, когда надо получать продукт наименьшей влажностью и требуется промывка осадка.

Центрифуги могут быть периодического или непрерывного действия; горизонтальными, вертикальными или наклонными; различаются по расположению вала в пространстве; по способу выгрузки осадка из ротора (с ручной, с ножевой, поршневой или центробежной выгрузкой). Они могут быть в герметизированном и негерметизированном исполнении.

### **Фильтры**

Метод фильтрования приобретает все большее значение в связи с повышением требований к качеству очищенной воды. Фильтрование применяют после очистки сточных вод в отстойниках или после биологической очистки.

Процесс основан на прилипанию грубодисперсных частиц нефти и нефтепродуктов к поверхности фильтрующего материала. Фильтры по виду фильтрующей среды делятся на тканевые или сетчатые, каркасные или намывные, зернистые или мембранные.

Фильтрование через различные сетки и ткани обычно применяют для удаления грубо дисперсных частиц. Более глубокую очистку нефтесодержащей воды можно осуществлять на каркасных фильтрах. Пленочные фильтры очищают воду на молекулярном уровне.

### **Микрофильтры**

Микрофильтры представляют собой фильтровальные аппараты, в качестве фильтрующего элемента использующие металлические сетки, ткани и полимерные материалы. Микрофильтры обычно выпускают в виде вращающихся барабанов, на которых неподвижно закреплены или прижаты к барабану фильтрующие материалы. Барабаны выпускают диаметром 1,5-3 м и устанавливают горизонтально. Очищаемая вода поступает внутрь барабана и фильтруется через фильтр наружу. Микрофильтры широко используют для осветления природных вод.

В промышленности применяют микрофильтры различных конструкций. Процесс фильтрации происходит только за счет разности уровней воды внутри и снаружи барабана. Полотно сетки не закреплено, а лишь охватывает барабан в виде бесконечной ленты, натягиваемой с помощью натяжных роликов.

Микросетки изготовляют из различных материалов: капрона, латуни, никеля, нержавеющей стали, фосфористой бронзы, нейлона и др.

### **Каркасные фильтры**

Фильтровальные процессы на каркасных фильтрах можно разделить на три большие группы:

. фильтрование через пористые зернистые материалы, обладающие адгезионными свойствами (кварцевый песок, керамзит, антрацит, пенополистирол, котельные и металлургические шлаки и др.);

. фильтрование через волокнистые и эластичные материалы, обладающие сорбционными свойствами и высокой нефтеемкостью (нетканые синтетические материалы, пенополиуретан и др.);

. фильтрование через пористые зернистые и волокнистые материалы для укрупнения эмульгированных частиц нефтепродуктов (коалесцирующие фильтры).

Два первых метода близки по основным технологическим принципам, лежащим в основе процесса изъятия нефтепродуктов из воды, и отличаются нефтеемкостью, регенерацией фильтрующей загрузки и конструктивным оформлением. По мере насыщения загрузки нефтепродуктами их фронт перемещается в глубь слоя к его нижней границе, и концентрация нефтепродуктов в фильтрате возрастает. При этом фильтр отключается и производится регенерация загрузочного материала. Имеются конструкции фильтров с непрерывной регенерацией загрузки.

фильтр Третий метод принципиально отличается от рассмотренных. Период оцикла, характерный для первых двух методов, завершает этап «зарядки» коалесцирующего фильтра. После этого пленка нефтепродуктов отрывается от поверхности фильтрующего слоя в виде капель с диаметром несколько миллиметров. Капли быстро всплывают и легко отделяются от воды.

До недавнего времени в основном применяли каркасные фильтры с засыпкой из пористых материалов.

В качестве фильтрующего материала используют гравий, песок, дробленый антрацит, кварц, мрамор, керамическую крошку, хворост, древесный уголь, синтетические и полимерные материалы.

Фильтры разделяются по скорости движения воды в них на фильтры с постоянной и переменной скоростью.

При переменной скорости фильтрования (постоянной разности давления до и после фильтра) по мере увеличения объема фильтрата, т.е. продолжительности фильтрования, скорость фильтрования уменьшается.

При постоянной скорости фильтрования разность давления до и после фильтра увеличивается.

В нефтяной и нефтехимической промышленности обычно применяют фильтры с зернистой загрузкой, которые по скорости фильтрования делятся на медленные, скорые и сверхскоростные. Зернистую загрузку размещают в определенном порядке и во избежание выноса ее из фильтра применяют специальные дренажные системы и поддерживающие слои.

### **Фильтры с эластичной загрузкой**

Для очистки нефтесодержащих сточных вод разработана новая технология с использованием эластичных полимерных материалов, в частности, эластичного пенополиуретана. Этот материал имеет открыто ячеистую структуру со средним размером пор 0,8-1,2 мм и кажущуюся плотность 25-60 кг/м<sup>3</sup>. Эластичный пенополиуретан характеризуется

высокой пористостью, механической прочностью, химической стойкостью, гидрофобными свойствами, что обеспечивает значительную поглощающую способность по нефтепродуктам. Технология работы фильтров следующая. Сточная вода по трубопроводу поступает в емкость фильтра, заполненную измельченным пенополиуретаном размером 15-20 мм. Пройдя через слой загрузки, сточные воды освобождаются от нефтепродуктов и механических примесей и через сетчатое днище отводятся по трубопроводу из установки. В процессе фильтрования загрузка насыщается нефтепродуктами и периодически цепным ковшовым элеватором подается на отжимные барабаны для регенерации. Отрегенерированная загрузка вновь поступает в емкость фильтра, а отжатые загрязнения по сборному желобу отводятся в разделочную емкость.

Такие фильтры целесообразно применять после предварительной очистки стоков в песколовках и нефтеловушках. Очищенную воду можно использовать в техническом водоснабжении промышленных предприятий.

Общим недостатком всех рассмотренных фильтров (кроме пенополиуретановых) является то, что в результате их регенерации образуются высокоэмульгированные и весьма стойкие эмульсии, существенно затрудняющие утилизацию выделенных нефтепродуктов.

Кроме вышеупомянутых фильтров, существуют и другие типы;

- открытые - вода, прошедшая через этот фильтр, должна быть прозрачной, а концентрация нефтепродуктов в ней не должна превышать 10-15 мг/л;

- с плавающей загрузкой - в связи с высокой адгезионной способностью по отношению к нефтепродуктам их применяют и для разделения водонефтяных эмульсий;

- коалесцирующие - укрупнение мелких эмульгированных капель нефтепродуктов в более крупные.

Основные типы фильтров изображены на рисунке 5.

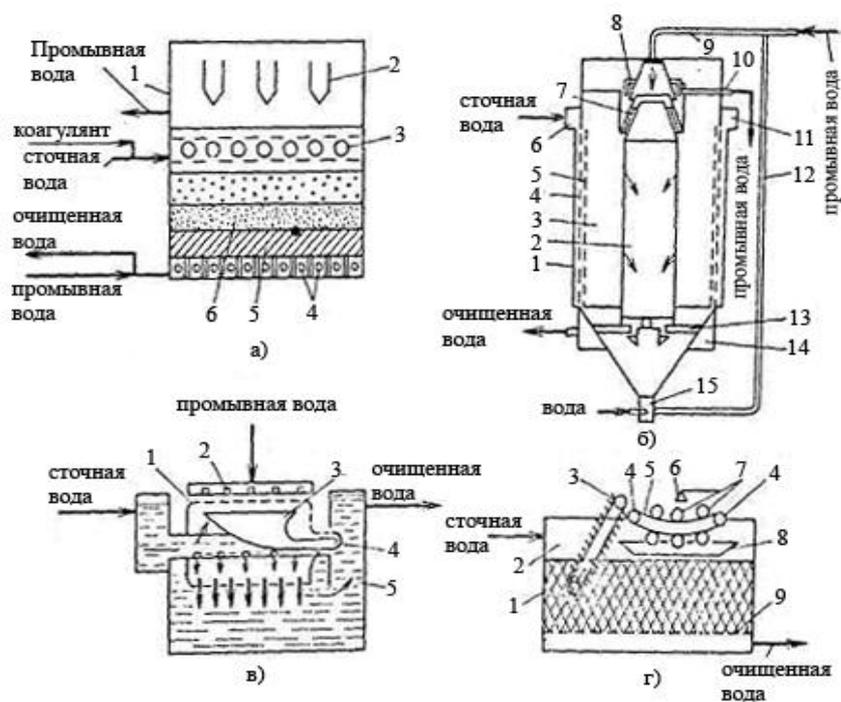


Рисунок 5 – Фильтры.

а- скоростной контактный: 1-корпус; 2-система удаления промывных вод; 3-система подачи сточных вод; 4-система подачи промывных вод; 5-пористый дренаж; 6-фильтрующий дренаж:

б- с подвижной загрузкой: 1-корпус; 2-подвижной дренаж; 3-средняя камера; 4-каналы; 5-щелевые трубы; 6-ввод сточной воды; 7-классификатор; 8-промывное устройство; 9-труба для подачи промывной воды; 10-отвод промывной воды; 11-коллектор; 12,13-трубы; 14-кольцевой коллектор; 15-гидроэлеватор:

в- микрофильтр: 1-вращающийся барабан; 2-устройство для промывки; 3-лоток для сбора промывных вод; 4-труба для отвода промывных вод; 5-камера для удаления осветлённых воды:

г- с пенополиуретановой загрузкой: 1-слой пенополиуретана; 2-камера; 3-элеватор; 4-направляющие ролики; 5-лента; 6-ороситель; 7-отжимные ролики; 8-ёмкость для ; 9-решетчатая перегородка:

### 1.1.3.2. Физико-химическая очистка

Физико-химические методы очистки нефтесодержащих сточных вод служат, в основном, для глубокой очистки сточной воды от нефтепродуктов.

В технологических схемах очистки высококонцентрированных сточных вод широкое практическое применение нашли разделительные процессы, такие как: пенная сепарация (компрессионная, барботажная и импеллерная); сорбция; коагулирование; коалесцирующая сепарация; электрохимические процессы (электрокоагуляция и электрофлотация); мембранные процессы.

Физико-химические процессы очистки нефтесодержащих сточных вод являются наиболее эффективными. С их помощью возможно доведение качества очистки поверхностных сточных вод до концентраций загрязнений в них (сточных водах), удовлетворяющих требованиям, предъявляемым при сбросе в систему водостока или непосредственно в водоприемник.

#### **Коагуляция**

Это процесс укрупнения дисперсных частиц в результате их взаимодействия и объединения в агрегаты. В очистке вод ее применяют для ускорения процесса осаждения тонкодисперсных примесей и эмульгированных веществ. Коагуляция наиболее эффективна для удаления из воды коллоидно-дисперсных частиц, то есть частиц размером 1-100 мкм. Коагуляция может происходить самопроизвольно или под влиянием химических и физических процессов. В процессах очистки сточных вод коагуляция происходит под влиянием добавляемых к ним специальных веществ – коагулянтов. Коагулянты в воде образуют хлопья гидроксидов металлов, которые быстро оседают под действием силы тяжести. Хлопья обладают способностью улавливать коллоидные и взвешенные частицы и агрегировать их. Так как коллоидные частицы

имеют слабый отрицательный заряд, а хлопья коагулянтов слабый положительный заряд, то между ними возникает взаимное притяжение.

## **Флотация**

Флотация является сложным физико-химическим процессом, заключающимся в создании комплекса частица-пузырек воздуха или газа, всплывании этого комплекса и удалении образовавшегося пенного слоя. Процесс флотации широко применяют при обогащении полезных ископаемых, а также при очистке сточных вод.

В зависимости от способа получения пузырьков в воде существуют следующие способы флотационной очистки:

- . флотация пузырьками, образующимися путем механического дробления воздуха (механическими турбинами-импеллерами, форсунками, с помощью пористых пластин и каскадными методами);
- . флотация пузырьками, образующимися из пересыщенных растворов воздуха в воде (вакуумная, напорная);
- . электрофлотация.

Процесс образования комплекса пузырек-частица происходит в три стадии: сближение пузырька воздуха и частицы в жидкой фазе, контакт пузырька с частицей и прилипание пузырька к частице.

Прочность соединения пузырек-частица зависит от размеров пузырька и частицы, физико-химических свойств пузырька, частицы и жидкости, гидродинамических условий и других факторов. Процесс очистки стоков при флотации заключается в следующем: поток жидкости и поток воздуха (мелких пузырьков) в большинстве случаев движутся в одном направлении. Взвешенные частицы загрязнений находятся во всем объеме сточной воды и при совместном движении с пузырьками воздуха происходит агрегирование частицы с воздухом.

Если пузырьки воздуха значительных размеров, то скорости воздушного пузырька и загрязненной частицы различаются так сильно, что частицы не могут закрепиться на поверхности воздушного пузырька. Кроме того, большие воздушные пузырьки при быстром движении сильно перемешивают воду, вызывая разъединение уже соединенных воздушных пузырьков и загрязненных частиц.

Поэтому для нормальной работы флотатора во флотационную камеру не допускаются пузырьки более определенного размера.

#### Вакуумная флотация

Вакуумная флотация основана на понижении давления ниже атмосферного в камере флотатора. При этом происходит выделение воздуха, растворенного в воде. При таком процессе флотации образование пузырьков воздуха происходит в спокойной среде, в результате чего улучшается агрегирование комплексов частица-пузырек и не нарушается их целостность вплоть до достижения ими поверхности жидкости.

#### Напорная флотация

Этот вид очистки сточных вод выполняется в две стадии: насыщение воды воздухом под давлением; выделение пузырьков воздуха соответствующего диаметра и всплытие взвешенных и эмульгированных частиц примесей вместе с пузырьками воздуха. Если флотация проводится без добавления реагентов, то такая флотация относится к физическим способам очистки сточных вод.

#### Импеллерная флотация

Флотаторы импеллерного типа применяют для очистки сточных вод нефтяных предприятий от нефти, нефтепродуктов и жиров. Их также можно использовать для очистки сточных вод других предприятий. Данный способ очистки в промышленности применяют редко из-за его небольшой эффективности, высокой турбулентности потоков во

флотационной камере, приводящей к разрушению хлопьевидных частиц, и необходимости применять поверхностно-активные вещества.

#### Флотация с подачей воздуха через пористые материалы

Для получения пузырьков воздуха небольших размеров можно использовать пористые материалы, которые должны иметь достаточное расстояние между отверстиями, чтобы не допустить срастания пузырьков воздуха над поверхностью материала. На размер пузырька большое влияние оказывает скорость истечения воздуха из отверстия. Для получения микропузырьков необходима относительно небольшая скорость истечения.

#### Электрофлотация

Сточная жидкость при пропускании через нее постоянного электрического тока насыщается пузырьками водорода, образующегося на катоде. Электрический ток, проходящий через сточную воду, изменяет химический состав жидкости, свойства и состояние нерастворимых примесей. В одних случаях эти изменения положительно влияют на процесс очистки стоков, в других - ими надо управлять, чтобы получить максимальный эффект очистки.

В общем, достоинствами флотации являются непрерывность процесса, широкий диапазон применения, небольшие капитальные и эксплуатационные затраты, простая аппаратура, селективность выделения примесей, по сравнению с отстаиванием большая скорость процесса, а также возможность получения шлама более низкой влажности (90-95%), высокая степень очистки (95-98%), возможность рекуперации удаляемых веществ.

#### **Сорбция**

Среди физико-химических методов очистки сточных вод от нефтепродуктов лучший эффект дает сорбция на углях.

Сорбция – это процесс поглощения вещества из окружающей среды твердым телом или жидкостью. Поглощающее тело называется сорбентом, поглощаемое – сорбатом. Различают поглощение вещества всей массой жидкого сорбента (абсорбция) и поверхностным слоем твердого или жидкого сорбента (адсорбция). Сорбция, сопровождающаяся химическим взаимодействием сорбента с поглощаемым веществом, называется хемосорбцией.

Сорбция представляет собой один из наиболее эффективных методов глубокой очистки от растворенных органических веществ сточных вод предприятий нефтехимической промышленности.

В качестве сорбентов применяют различные пористые материалы: золу, коксовую мелочь, торф, силикагели, алюмогели, активные глины и др.

Эффективными сорбентами являются активированные угли различных марок. Пористость этих углей составляет 60-75%, а удельная площадь поверхности 400- 900 м<sup>2</sup>/г. В зависимости от преобладающего размера пор активированные угли делятся на крупно- и мелкопористые и смешанного типа. Поры по своему размеру подразделяются на три вида: макропоры размером 0,1-2 мкм, переходные размером 0,004-0,1 мкм, микропоры – менее 0,004 мкм.

В зависимости от области применения метода сорбционной очистки, места расположения адсорберов в общем комплексе очистных сооружений, состава сточных вод, вида и крупности сорбента и др. назначают ту или иную схему сорбционной очистки и тип адсорбера. Так, перед сооружениями биологической очистки применяют насыпные фильтры с диаметром зерен сорбента 3 –5 мм. Или адсорбер с псевдооживленным слоем сорбента с диаметром зерен 0,5 – 1 мм. При глубокой очистке производственных сточных вод и возврате их в

систему оборотного водоснабжения применяют аппараты с мешалкой и намывные фильтры с крупностью зерен сорбента 0,1 мм и менее.

Наиболее простым является насыпной фильтр, представляющий собой колонну с неподвижным слоем сорбента, через который фильтруется сточная вода.

Скорость фильтрования зависит от концентрации растворенных в сточных водах веществ и составляет 1 –6 м/ч; крупность зерен сорбента – 1,5-5 мм.

Наиболее рациональное направление фильтрования жидкости – снизу вверх, так как в этом случае происходит равномерное заполнение всего сечения колонны и относительно легко вытесняются пузырьки воздуха или газов, попадающих в слой сорбента вместе со сточной водой.

В колонне слой зерен сорбента укладывают не беспровальную решетку с отверстиями диаметром 5-10 мм и шагом 10-20 мм, на которые укладывают поддерживающий слой мелкого щебня и крупного гравия высотой 400-500 мм, предохраняющий зерна сорбента от проваливания в предрешеточное пространство и обеспечивающий равномерное распределение потока жидкости по всему сечению. Сверху слой сорбента для предотвращения выноса закрывают сначала слоем гравия, затем слоем щебня и покрывают решеткой (т.е. в обратном порядке).

### **1.1.3.3 Химическая очистка**

#### **Озонирование**

Из методов химической очистки наибольший интерес представляет озонирование. Озонирование заключается в окислении нефтепродуктов в толще воды при воздействии активного окислителя - озона. Обработка озонированием может применяться для обезвреживания нефтепродуктов в воде, находящихся в высокодиспергированном состоянии с концентрацией 20 мг/л и ниже. Введение в НСВ озона позволяет получить высокое качество очистки. Так, при исходном содержании нефти в воде 17-30 мг/л и

продолжительности очистки 6-12 мин конечная ее концентрация составляет 1.3-3.4 мг/л.

Окислительный метод очистки применяют для обезвреживания производственных сточных вод, содержащих токсичные примеси (цианиды, комплексные цианиды меди и цинка) или соединения, которые нецелесообразно извлекать из сточных вод, а также очищать другими методами (сероводород, сульфиды). Такие виды сточных вод встречаются в машиностроительной (цехи гальванических покрытий), горнодобывающей (обоганительные фабрики свинцо-цинковых и медных руд), нефтехимической (нефтеперерабатывающие и нефтехимические заводы), целлюлозно-бумажной (цехи варки целлюлозы) и в других отраслях промышленности.

В узком смысле окисление – реакция соединения какого-либо вещества с кислородом, а в более широком – всякая химическая реакция, сущность которой состоит в отнятии электронов от атомов или ионов.

Озон обладает высокой окислительной способностью и при нормальной температуре разрушает многие органические вещества, находящиеся в воде. При этом процессе возможно одновременное окисление примесей, обесцвечивание, дезодорация, обеззараживание сточной воды и насыщение ее кислородом. Преимуществом этого метода является отсутствие химических реагентов при очистке сточных вод.

Растворимость озона в воде зависит от рН и количества примесей в воде. При наличии в воде кислот и солей растворимость озона увеличивается, а при наличии щелочей - уменьшается.

Озон самопроизвольно диссоциирует на воздухе и в водном растворе, превращаясь в кислород. В водном растворе озон диссоциирует быстрее. С ростом температуры и рН скорость распада озона резко возрастает.

Озон можно получить разными методами, но наиболее экономичным является пропускание воздуха или кислорода через электрический

разряд высокого напряжения (5000-25000 В) в генераторе озона (озонаторе), который состоит из двух электродов, расположенных на небольшом расстоянии друг от друга.

Промышленное получение озона основано на расщеплении молекул кислорода с последующим присоединением атома кислорода к нерасщепленной молекуле под действием тихого полукоронного или коронного электрического разряда.

Для получения озона необходимо применять очищенный и осушенный воздух или кислород.

Перспективность применения озонирования как окислительного метода обусловлена также тем, что оно не приводит к увеличению солевого состава очищаемых сточных вод, не загрязняет воду продуктами реакции, а сам процесс легко поддается полной автоматизации.

Смешение очищаемой воды с озонированным воздухом может осуществляться различными способами: барботированием воды через фильтры, дырчатые (пористые) трубы, смешением с помощью эжекторов, мешалок и т.д.

#### **1.1.3.4. Биологическая очистка**

Для глубокой доочистки сточных вод применяют методы биологической очистки. В процессе биологической очистки нефтепродукты под воздействием комплекса бактерий и простейших микроорганизмов, развивающихся в очистной установке, полностью превращаются в безвредные продукты окисления - воду и двуокись углерода. Концентрация нефтепродуктов в воде, подаваемой на очистку, не должна превышать 40-50 мг/л. Но, по-видимому, применение этого способа из-за громоздкости оборудования и сложности эксплуатации не может быть перспективным.

Биохимическая очистка применяется, как правило, после сооружений механической и физико-химической очистки. Биохимические процессы (в т. ч. биосорбция) - это универсальный способ удаления из предварительно

очищенных сточных вод растворенных органических веществ. Наиболее простыми и дешевыми сооружениями биохимической очистки поверхностных сточных вод в естественных условиях являются биологические пруды и биологические плато.

Сточные воды, прошедшие механическую и физико-химическую очистку, содержат еще достаточно большое количество растворенных и тонкодиспергированных нефтепродуктов, а также других органических загрязнений и не могут быть выпущены в водоем без дальнейшей очистки.

Наиболее универсален для очистки сточных вод от органических загрязнений биологический метод. Он основан на способности микроорганизмов использовать разнообразные вещества, содержащиеся в сточных водах, в качестве источника питания в процессе их жизнедеятельности. Задачей биологической очистки является превращение органических загрязнений в безвредные продукты окисления -  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$  и др. Процесс биохимического разрушения органических загрязнений в очистных сооружениях происходит под воздействием комплекса бактерий и простейших микроорганизмов, развивающихся в данном сооружении.

Для правильного использования микроорганизмов при биологической очистке необходимо знать физиологию микроорганизмов, т.е. физиологию процесса питания, дыхания, роста и их развития.

Всякий живой организм отличается от неживого наличием обмена веществ, в процессе которого происходит усвоение питательных веществ и выделение продуктов жизнедеятельности.

Основными процессами обмена веществ являются питание и дыхание. Биохимическая очистка производственных сточных вод нефтеперерабатывающих заводов производится в аэрофилтрах (биофильтры), аэротенках и биологических прудах.

Биофильтры представляют собой железобетонные или кирпичные резервуары, заполненные фильтрующим материалом, который укладывается на дырчатое днище и орошается сточными водами. Для загрузки биофильтров применяют шлак, щебень, пластмассу и др. Очистка сточных вод в биофильтрах происходит под воздействием микроорганизмов, заселяющих поверхность загрузки и образующих биологическую пленку. При контакте сточной жидкости с этой пленкой микроорганизмы извлекают из воды органические вещества, в результате чего сточная вода очищается.

Аэротенки представляют собой железобетонные резервуары длиной 30-100 м и более, шириной 3-10 м и глубиной 3-5 м. Очистка сточных вод в аэротенках происходит под воздействием скоплений микроорганизмов (активного ила). Для нормальной их жизнедеятельности в аэротенки подают воздух и питательные вещества.

Преимущества биологического метода очистки - возможность удалять из сточных вод разнообразные органические соединения, в том числе токсичные, простота конструкции аппаратуры, относительно невысокая эксплуатационная стоимость. К недостаткам следует отнести высокие капитальные затраты, необходимость строгого соблюдения технологического режима очистки, токсичное действие на микроорганизмы некоторых органических соединений и необходимость разбавления сточных вод в случае высокой концентрации примесей.

#### **1.1.4. Установка доочистки сточных вод от нефтепродуктов**

Установка доочистки сточных вод от нефтепродуктов и тонкодисперсных взвешенных частиц, в которой в качестве фильтрующего и сорбционного материала используется шунгитовая порода, обеспечивает качество очищенной воды в соответствии с требованиями ПДК для рыбохозяйственных водоемов.

Среди физико-химических методов доочистки сточных вод от нефтепродуктов лучший эффект дает сорбция на углях. Наиболее широкое распространение получили дорогостоящие и дефицитные активированные и активные угли.

Одной из приоритетных современных задач по защите окружающей среды является замена используемых для очистки воды дорогостоящих синтетических веществ дешевыми природными материалами.

Во Всероссийском научно-исследовательском институте минерального сырья им. Н.М. Федоровского была разработана установка блока доочистки (БДО) сточных вод, прошедших предварительную очистку от взвешенных веществ и нефтепродуктов на типовых очистных сооружениях. Особенностью этого блока является использование в качестве фильтрующего и сорбционного природного материала – шунгитовой породы (ШП), содержащей 25-30% углерода, менее 55% оксида кремния, 4% оксида алюминия и различные примесные соединения.

ШП, широко распространенные в Карелии, привлекательны сочетанием свойств минеральных и синтетических сорбентов и могут использоваться для очистки без предварительной обработки.

Лабораторные исследования свойств ШП при очистке растворов, содержащих различные концентрации нефтепродуктов (дизельное топливо, отработанное машинное масло, керосин), показали, что этот материал можно использовать в фильтрах двойного назначения: как фильтрационную загрузку в насыпном фильтре, заменяющую кварцевый песок на последнем этапе предварительной очистки воды от свободно плавающих нефтепродуктов и тонкодисперсных взвешенных веществ (размер частиц  $>3$  мкм), и как сорбент для извлечения истинно-растворенных нефтепродуктов.

Возможность применения фильтра с ШП на завершающем этапе первой стадии очистки определяется наличием алюмосиликатного каркаса и

относительно высоким удельным весом породы. Сорбционные свойства ШП связаны с наличием на поверхности слоя сорбционно-активного углерода в форме шунгита. Высокие сорбционные характеристики ШП, не уступающие аналогичным показателям сорбции на активных углях, обеспечивают эффективность глубокой доочистки низкоконцентрированных растворов нефтепродуктов.

На рисунке 6 показана принципиальная схема единичного блока доочистки, включающего два основных узла: фильтрационно-адсорбционную колонну и гидроаккумулятор чистой воды, которые могут работать независимо друг от друга или одновременно для обеспечения очищенной водой различных участков производства (например, автомойки).

Очищенная вода подается на доочистку с помощью электронасоса и последовательно проходит четыре царги. Первая из царг (Ф1) – песчано-гравийный фильтр, три следующие (Ф2-Ф4) загружены ШП. Очищенная вода собирается в гидроаккумуляторе, откуда с помощью насоса поступает потребителю.

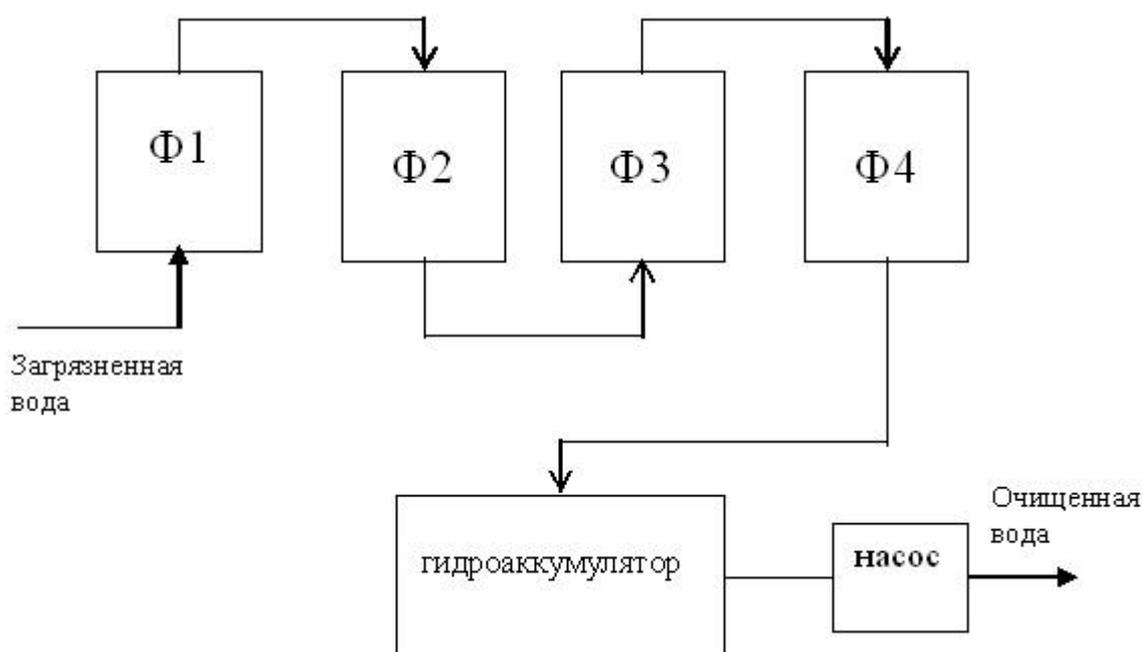


Рисунок 6 – Принципиальная схема единичного БДО.

В таблице 3 приведены значения контролируемых входных и выходных показателей, полученные при длительной (несколько месяцев) эксплуатации БДО-1,5 на очистных водооборотных сооружениях мойки автотранспорта.

Таблица 3 – Основные показатели работы БДО.

Вода	Взвешенные вещества, мг/л	Нефтепродукты, мг/л	БПК, мг О <sub>2</sub> /л	рН
Исходная	20-40	1-5	10-25	7,0-7,5
После установки	1-3,5	0,05	3	6,5-8,5

Опыты свидетельствуют о том, что после длительной эксплуатации БДО (около 9 месяцев) эффективность очистки воды от нефтепродуктов соответствует получаемой на начальном этапе очистки и достигает 96%.

### **1.1.5. Новые технологии очистки от нефтяных загрязнений**

Своевременная и эффективная очистка средств хранения и транспортировки нефтепродуктов от нефтяных загрязнений является обязательным условием, обеспечивающим их надежность и качество топлива. В большинстве случаев для удаления этих загрязнений используют воду температурой 70-90°С или пар. Достаточно часто для ускорения процесса отмыва емкостей и трубопроводов применяют различные моющие вещества, в том числе каустик, гидроксид натрия, поверхностно-активные вещества (ПАВ) типа ОП-7 или сульфоксид-61 и др.

Высокая стоимость, малая производительность, большие расходы энергии, воды и пара, необходимость наличия очистных сооружений большого объема или дорогостоящего оборудования для отделения нефтепродуктов – известные недостатки традиционного способа очистки.

При этом от 3 до 7% добытого, перевезенного и сохраненного нефтепродукта теряется безвозвратно в загрязнениях и отходах.

После завершения процесса отмыва условной емкости технологическая вода, состоящая из отмытого нефтепродукта, раствора моющих веществ и нефтешламов, поступает в лучшем случае в пруды-отстойники хранилищ, в худшем – в городскую сливную канализации, речку, озеро, лес... Следствие – уменьшение площадей хозяйственных угодий, снижение плодородия почв, ухудшение здоровья населения, нарастание экологической угрозы.

Этих недостатков можно избежать в случае применения принципиально новых технологий отмыва загрязненных нефтепродуктами поверхностей.

В результате многолетних исследований российскими учеными была разработана технология, позволяющая отделять углеводородные соединения нефтепродуктов от разного рода материалов. Принцип ее действия основан на создании расклинивающего эффекта, в результате которого нефтяные загрязнения отрываются от поверхности и переходят в раствор. Высокая деэмульгирующая способность моющего средства обеспечивает при этом легкое разделение раствора и нефтепродукта без образования эмульсии.

Техническое моющее средство (ТМС) «БОК» имеет несколько модификаций, специально разработанных для разных типов загрязнений и поверхностей, так как очевидно, что отмыв светлых нефтепродуктов отличен от отмыва мазута, а процесс обезжиривания металлических поверхностей принципиально отличается от очистки почв и грунтов от нефтепродуктов. Особенно сложной задачей является очистка прудов-отстойников и шламонакопителей от застарелых нефтешламов, в связи с тем, что основными ингредиентами шламов является асфальто-смолисто-

парафиновые отложения, обладающее высокими значениями вязкости и температуры размягчения, что затрудняет проникновение раствора в массу загрязнителя.

ТМС «БОК» используется в виде водных растворов с рабочей концентрацией 2-4% по массе, не содержит щелочей и фосфатов, имеет 4-й класс опасности по ГОСТ 12.1.007-76.

Принципиальная особенность «БОК» - сбалансированность состава, обеспечивающая хорошую смачивающую и максимальную эмульгирующую способность рабочих растворов, что позволяет удерживать загрязнитель в растворе с образованием электрически заряженных агрегированных молекул.

Композиции «БОК» содержат в своем составе полиэлектролиты, предотвращающие процесс ресорбции, ингибиторы коррозии и другие вспомогательные вещества. Для некоторых технологий предусмотрен беспенный процесс отмыва.

Технологический процесс отмыва, происходящий в непрерывном режиме, обеспечивает образование трех фаз: верхнего слоя нефтепродуктов, водного слоя и нижнего слоя (отмытый грунт, механические примеси).

Степень очистки поверхностей от загрязнителей зависит от температуры моющего раствора, а также от способа (погружной, струйный и др.) и времени отмыва.

Технология отмыва нефтепродуктов с использованием ТМС «БОК» рентабельна благодаря утилизации выделенного нефтепродукта. Отмытые нефтешламы, грунты, механические примеси могут быть переработаны в строительные материалы. Остаточное содержание нефтепродуктов в твердых продуктах после отмыва не превышает 2 г/кг, что позволяет использовать их в грунтах для озеленения промышленных площадок.

Моющее средство не вступает в химическую реакцию с нефтепродуктами, обладает антикоррозионными свойствами, может многократно использоваться в оборотном цикле, обладает малой степенью токсичности.

Учеными и специалистами холдинговой компании «Чистый Мир М» были разработаны технологии применения технического моющего средства для отмыва резервуаров АЗС от светлых нефтепродуктов, чистки резервуаров различных емкостей от темных и светлых нефтепродуктов, отмыва грунтов и шламов, загрязненных нефтепродуктами, и т. п.

Также, на основе технологии применения созданного моющего средства могут быть реализованы стационарные комплексы отмыва внутренних и внешних поверхностей железнодорожных цистерн (производительность такого комплекса составляет 600-700 цистерн в сутки), грузовых танков нефтеналивных судов, резервуары нефтебаз нефтехранилищ, нефтетерминалов.

Дифференциатор - это малогабаритный аппарат, конструктивно объединяющий в себе восемь очистных устройств таких как: 1-гидроциклон флокулятор; 2-тонкослойный блок мультигидроциклон; 3-осветлитель во взвешенном слое; 4-тонкослойный блок отстойник; 5-напорный отстойник отделитель нефти; 6-флотационную камеру; 7-трехпродуктовый гидроциклон аэратор-флотатор; 8-коалесцирующий фильтр.\*

Гарантированный эффект очистки стоков в дифференциаторе ДНСЗМ25 достигает 95-99%.

Аппараты марки ДНСЗМ25 – диаметром 3,4 м, высотой 4,7 м, массой 4,1 т, позволяют доставлять их автомобильным или железнодорожным транспортом в собранном виде, как изделие полной заводской готовности. Эти размеры обеспечивают расчетную производительность аппарата - 25 м<sup>3</sup>/ч.

### 1.1.6. Электро - лучевые технологии очистки химически загрязненных сточных вод

Электронно-лучевая очистка водных растворов токсичных примесей осуществляется в результате воздействия ускоренных электронов с образованием продуктов радиолиза воды в виде активных свободных радикалов и ионов. Таковыми, например, являются: гидратированный электрон, атом водорода, гидроксильный радикал, ион-радикал кислорода, гидроперекисный радикал. Эти частицы характеризуются очень высокой реакционной способностью, поэтому процессы взаимодействия их между собой или с растворенными примесями протекают с большой скоростью.

Органические соединения в водном растворе при обработке ускоренными электронами окисляются с образованием углекислого газа и воды.

Химически-загрязненные стоки содержат бутиловые спирты, бензины, дизельные топлива, керосины, угольные смолы, асфальтены, метанол, аммиак, фенолы суммарные и летучие,  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{NaHS}$ , бензапирены, цианиды, роданиды, мочевины, диметилтерефталат (в зависимости от pH среды кислоты или соли малеиновой, либо фталевой кислот), диэтилгексанол, диоктилфталат, ксилолы, стирол, бензол, углеводороды нефти, ПАВы, хлориды, сульфиды, полимеры.

Эффективность электронно-лучевой очистки химически загрязненных стоков

Наименование ингредиентов	Концентрация, мг/куб, дм %	
	исходная	после обработки ускоренными электронами
pH	8,9	8,3 - 8,4
нефтепродукты	3,28	1,6 - 2,0

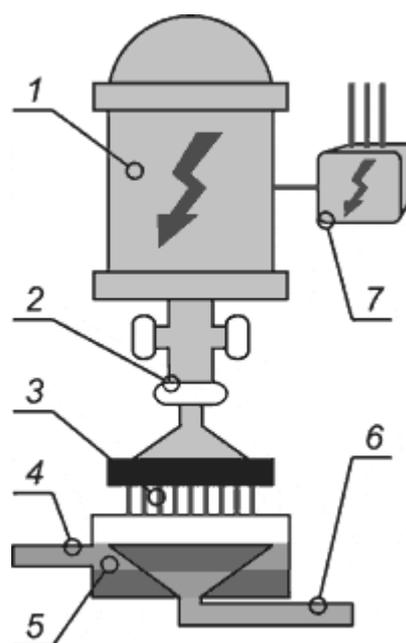
летучие фенолы	11,6	0,16 - 1,6
аммиак	144	11,1 - 94,5
метанол	55,5	0,0 - 29,8
сероводород	0,02	0,0
ПАВ	0,13	0,04
БПК5	194	11 - 104
ХПК	340	34 - 220
ароматические углеводороды	2,06	0,0

Параметры установки:

- Тип ускорителя - ЭЛВ-8
- Энергия электронов, МэВ - 1,0 - 2, 5
- Максимальная мощность, кВт - 80
- Ток пучка (максимальный), мА - 50
- Производительность, куб.м/час - 700 – 1500

Принципиальная схема установки

1. Сосуд ускоритель
2. Система формирования электронного пучка
3. Поток электронов
4. Очищенные сточные воды (выход)
5. Реакционная камера
6. Сточные воды (вход)
7. Источник питания



## **1.2. СУЩЕСТВУЮЩИЕ ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ НЕФТЕСОДЕРЖАЩИХ СТОКОВ ПРЕДПРИЯТИЙ ЖЕЛЕЗНОДОРЖОНОГО ТРАНСПОРТА**

На железнодорожном транспорте имеется много различных предприятий, на которых образуются производственные, бытовые и дождевые сточные воды. К ним относятся локомотивные и вагонные депо, локомотиво- и вагоноремонтные заводы, промывочно-пропарочные станции, пункты обмывки пассажирских вагонов, пункты подготовки (промывки) грузовых вагонов, шпалопропиточные заводы, дезинфекционно-промывочные станции и пункты, тяговые электростанции и др.

Источниками бытовых вод на железнодорожном транспорте являются также санитарные узлы вокзалов, различных служебных и производственных зданий, прачечные спецодежды, жилые дома и общественные здания в пристанционных поселках. Бытовые воды содержат минеральные и бактериальные загрязнения и очищаются общеизвестными методами.

Учитывая высокие требования, предъявляемые в мире как и в нашей стране к охране водоемов от загрязнения и истощения, при проектировании канализации предприятий железнодорожного транспорта предусматриваются замкнутые оборотные системы. При этом все условно-чистые воды, подвергнутые при необходимости предварительному охлаждению, должны использоваться в системе оборотного водоснабжения; что касается загрязненных производственных стоков, то они должны подвергаться предварительной очистке на местных очистных сооружениях, после чего их также следует возвращать в производство для повторного использования в технологическом процессе предприятия. Степень предварительной очистки сточной воды, возвращаемой на повторное использование, и состав очистных сооружений должны устанавливаться в

соответствии с требованиями к качеству воды, используемой для тех или иных технологических операций.

Только при невозможности или экономической нецелесообразности устройства канализации по замкнутой оборотной схеме предварительно очищенные на местных очистных сооружениях производственные стоки могут быть отведены по согласованию с соответствующими организациями в городские или поселковые канализации, где будут подвергнуты дальнейшей, более глубокой очистке совместно с бытовыми водами. В случае необходимости сброса части предварительно очищенных на местных очистных сооружениях производственных стоков в водоемы, возможность сброса должна быть обязательно согласована с органами бассейновой инспекции Министерства мелиорации и водного хозяйства, органами Госсанинспекции и Рыбнадзора; при этом сбрасываемая в водоем часть стоков должна, как правило, подвергаться дополнительной, более глубокой очистке (доочистке).

Согласно разработанным ЦНИИ МПС технологическим схемам, для очистки стоков предприятий железнодорожного транспорта от механических примесей применяют решетки, песколовки, отстойники и напорные гидроциклоны; для очистки от нефтепродуктов нефтеуловители, смоло-маслоуловители, флотационные установки; нейтрализацию кислот и щелочей производят методом смешения кислых и щелочных стоков, путем добавления в стоки кислот или щелочей, реагентным методом или методом фильтрации через вертикальные фильтры; обезвреживают хромосодержащие стоки либо реагентным методом, либо методом электрокоагуляции. Для доочистки производственных вод применяют метод фильтрации и озонирования.

### **1.2.1. Состав, количество и режим поступления производственных вод от предприятий железнодорожного транспорта.**

Состав, количество и режим поступления производственных вод предприятий железнодорожного транспорта различны и зависят от вида предприятия и технологических процессов.

Производственные нефтесодержащие сточные воды образуются:

- 1) в депо и на ремонтных заводах при отмывке локомотивов и вагонов, при выпуске отработанных реагентов из моечных машин,
- 2) при спуске подтоварных вод из хранилищ дизельного топлива и масел, при мытье полов и смотровых канав,
- 3) на промывочно-пропарочных станциях обработки цистерн,
- 4) на шпалопропиточных заводах.

Группа отработанных нефтепродуктов представлена в основном отработанными маслами и смазочно-охлаждающими жидкостями. Кроме этого, в сточных водах промывочно – пропарочных станций и шпалопропиточных заводов находятся тетраэтилсвинец, ароматические углеводороды и креозот. Масла в процессе использования загрязняются водой и пылью, продуктами коррозии при соприкосновении с металлами, продуктами окисления в воздухе, подвергаются деструкции при повышенных температурах. Количество и качество отработанных масел в первую очередь зависит от качества исходного масла, оборудования, условий его эксплуатации, организации сбора.

В депо и на ремонтных заводах производственные сточные воды образуются при обмывке локомотивов и вагонов, при очистке и промывке их узлов и деталей, при выпуске отработанных растворов из моечных машин, гальванических и травильных ванн, от аккумуляторных цехов, в стойлах реостатных испытаний локомотивов, при промывке и продувке паровых котлов, при спуске подтоварных вод из хранилищ дизельного топлива и масел, при мытье полов и смотровых канав, при регенерации

фильтров для умягчения воды и т.д. Количество образующихся производственных стоков сравнительно невелико и составляет для:

- локомотивных депо	- 100 – 10000	м <sup>3</sup> /сут
- вагонных депо	- 50 – 500	м <sup>3</sup> /сут
- ремонтных заводов	- 300 – 2000	м <sup>3</sup> /сут

Около 50...60 % являются условно чистыми, а остальные загрязнены отходами производства. Основными видами загрязнений сточных вод являются механические примеси и нефтепродукты, стоки от аккумуляторных цехов загрязнены кислотами и щелочами, а от гальванических и травильных ванн - кислотами, щелочами, солями хрома, никеля, железа и др.

Концентрация стоков в депо и ремонтных заводов составляет:

- Нефтепродуктов	- 200-8000	мг/л
- Взвешенные вещества	- 600-1400	мг/л
- Щелочность	- 2-10	мг- экв/л
- ХПК	- 10-100	мг/л

Наиболее загрязнены моющие растворы и обмывочные воды от моечных машин различного назначения: в них содержится 2000...20000 мг/л нефтепродуктов, значительная часть которых находится в эмульгированном состоянии, до 10000 мг/л взвешенных веществ, щелочность их составляет 60...750 мг-экв/л.

На промывочно-пропарочных станциях сточные воды образуются при пропарке и промывке цистерн после перевозки в них нефти, мазута, масел, этилированного бензина и др. наливных химических грузов. Количество загрязненных сточных вод промывочно-пропарочных станций составляет 500...2000 м<sup>3</sup>/сут. Эти стоки загрязнены в основном нефтепродуктами и минеральной взвесью; в стоках станций, где производится обработка цистерн после перевозки химических грузов, содержатся кроме того кислоты, щелочи и другие химикаты (более 130 компонентов), в том числе и ядовитые (креозотовое масло, фенолы, аммиак, хлористый цинк и др.), а в стоках от обработки цистерн из-под этилированного бензина - чрезвычайно ядовитый тетраэтилсвинец (0,01...30 мг/л.). Концентрация нефтепродуктов в стоках промывочно-пропарочных станций составляет 20000...50000 мг/л и более механических примесей - 2000...3000 мг/л, фенолов 5...100 мг/л., щелочность - 3...6 мг-экв/л, ХПК - 20...150 мг/л, рН - 7...9.

На пунктах обмывки пассажирских вагонов сточные воды в количестве от 100...1000 м<sup>3</sup>/сут. образуются при промывке кузовов, тележек и колесных пар. Эти воды загрязнены минеральной и органической взвесью (50...1000 мг/л), нефтепродуктами (10...100 мг/л), а также синтетическими моющими средствами, используемыми при обмывке вагонов. Щелочность этих вод 3...5 мг-экв/л, ХПК - 10...200 мг/л, рН - 5...8.

На пунктах подготовки грузовых вагонов производится промывка вагонов после перевозки в них цемента, извести, гипса, кирпича, минеральных удобрений, овощей, зерна, комбикормов и других грузов. Поэтому в стоках от этих пунктов (составляющих от 50...500 м<sup>3</sup>/сут.)

содержатся минеральные и органические взвеси (от 100 до 20000 мг/л), растворенные соли, нефтепродукты (до 100 мг/л) и другие примеси. Щелочность этих вод 3...10 мг-экв/л, ХПК - 50...200 мг/л, рН - 7...10.

На дезинфекционно-промывочных станциях и пунктах, где производится обработка вагонов после перевозки в них скота, птицы, кожсырья и шерсти стоки загрязнены остатками навоза, соломы, перевозимых грузов, бактериями. Они могут содержать возбудителей различных заболеваний, в том числе очень опасных и стойких. Эти воды близки по своему составу к бытовым водам от скотных дворов. Концентрация механических примесей в них достигает 250...375 мг/л и более (до 5000 мг/л), а БПК<sub>20</sub> около 400...500 мг/л, щелочность - 4...20 мг-экв/л, рН 6,5...9,5. Количество этих сточных вод составляет от 50 до 400 м<sup>3</sup>/сут.

На шпалопропиточных заводах, предназначенных для пропитки шпал, мостовых брусьев, столбов и других деревянных конструкций антисептиками, образуются загрязненные производственные воды от вакуум-насосов, конденсаторов, подтоварные воды из хранилищ антисептиков, конденсаты из змеевиков подогревателей, стоки от предцилиндровых остывочных площадок и со складов готовой продукции. Количество этих стоков сравнительно невелико и составляет от 100 до 150 м<sup>3</sup>/сут. Так как большинство отечественных шпалопропиточных заводов работает на масляных антисептиках, то стоки этих заводов загрязнены в основном смолами, маслами (креозотовое, антраценовое, каменноугольное, сланцевое), фенолами, органическими кислотами, ацетоном и другими примесями. Концентрация смол и масел в стоках колеблется от 100 до 60000 мг/л, а содержание фенолов составляет в среднем от 100 до 600 (750) мг/л, щелочность воды 0,5...6 мг-экв/л, ХПК - 200...500 мг/л, рН - 6,5...7,5.

На тяговых электроподстанциях образуются условно-чистые стоки от охлаждения ртутных выпрямителей в количестве от 30 до 70 м<sup>3</sup>/сут.

Так как территории железнодорожных станций и промышленных предприятий железнодорожного транспорта нередко загрязняются главным образом нефтепродуктами, попадающими на землю и снег при заправке вагонных букс, из неплотно закрытых цистерн, при заливке топлива и масел в тепловозы и т.д., то талые и дождевые воды, стекающие с этих территорий, загрязненные не только механическими примесями, но и нефтепродуктами и другими примесями и также подлежит очистке. Концентрация нефтепродуктов в атмосферных стоках колеблется от 10 до 1000 мг/л, а взвешенных веществ - от 15 до 2000 мг/л.

### **1.3. ПРИМЕНЯЕМЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ НЕФТЕСОДЕРЖАЩИХ СТОКОВ НА ПРЕДПРИЯТИЯХ КОМПАНИИ ДАТК «ЎЗБЕКИСТОН ТЕМИР ЙЎЛЛАРИ»**

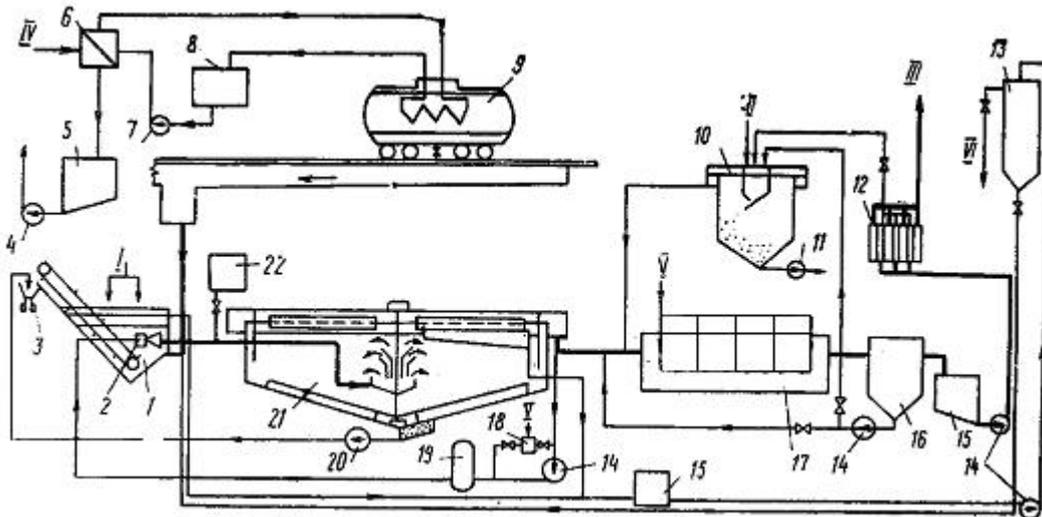
Существующие очистные сооружения нефтесодержащих стоков на предприятиях железнодорожного транспорта в основном являются механические сооружения.

Например характеристика очистных сооружений на ТашТВРЗ состоит из насосной станций, оснащённой приёмным колодцем объёмом 25-30м<sup>3</sup>, с производительностью насосов 30м<sup>3</sup>/час, двухкамерного горизонтального отстойника-нефтеуловителя с объёмом 500м<sup>3</sup>, снабжённого устройством для сбора всплывших нефтепродуктов, и вертикального отстойника объёма 400м<sup>3</sup>. из отстойника нефтеуловителя нефтепродукты собираются приёмный колодец. Удаление скапливающегося на дне сооружений шлама осуществляется периодическим путём откачивания насосами. Очищенная вода после вертикальных отстойников через сбросной колодец направляется в горканализацию. Производительность очистных сооружений 800-1000м<sup>3</sup>/сут. Концентрация загрязнений сточных вод поступающих из производственных цехов по результатам исследования ТашНИИВОДГЕО.

<b>Показатель производственной воды</b>	<b>Ед-ца изм.</b>	<b>количество</b>
Взвешенные вещества	Мг/л	400-700
Нефтепродукты	Мг/л	200-300
Минеральные соли	Мг/л	200-300
Цинк	Мг/л	0,8-1,0
Хром 3 <sup>x</sup> валентный	Мг/л	0,5
Хром 6 <sup>x</sup> валентный	Мг/л	0,1
Железо хлорное	Мг/л	5,0
Железо серноокислосое	Мг/л	0,5

В настоящее время в связи с сокращением объёма производства количество сточных вод поступающих на очистные сооружения, составляет 600-800м<sup>3</sup>/сут. Так же резко сократилось количество загрязнений, поступающих в сточные воды, количество моющих средств уменьшилось со 130 до 15 тонн. А степень уменьшений концентраций нефтепродуктов в сточных водах можно опосредованно судить по уменьшению концентраций нефтепродуктов в сточных водах с 800-1000 мг/л до 200-300 мг/л и по уменьшению количества собираемых на нефтеуловителя маслопродуктов со 100 тонн в 1995-96 г. до 20-30 тонн в 1997 г. и количество сточных вод поступающих на очистку, составляет 293 м<sup>3</sup>сут.,

### 1.3.1 Схемы очистки нефтесодержащих стоков на предприятиях железнодорожного транспорта



ДОВ

1-механизированная песколовка; 2-гидроэлеватор; 3-контейнер; 4-конденсатный насос; 5-бак конденсата; 6-пароводяной подогреватель; 7-циркуляционный насос; 8-промежуточная ёмкость; 9-цистерна с антисептиком; 10-двухъярусный отстойник; 11-шламовый насос; 12-ультрафильтрационная установка; 13-разделочный резервуар; 14-насос; 15-бак; 16-вторичный отстойник; 17-аэротенк; 18-воздушный эжектор; 19-напорный бак; 20-шламовый насос; 21-флотатор-отстойник; 22-дозатор коагулянта; I-атмосферные сточные воды; II-бытовые сточные воды; III-очищенная вода; IV-пар; V-воздух; VI-на утилизацию;

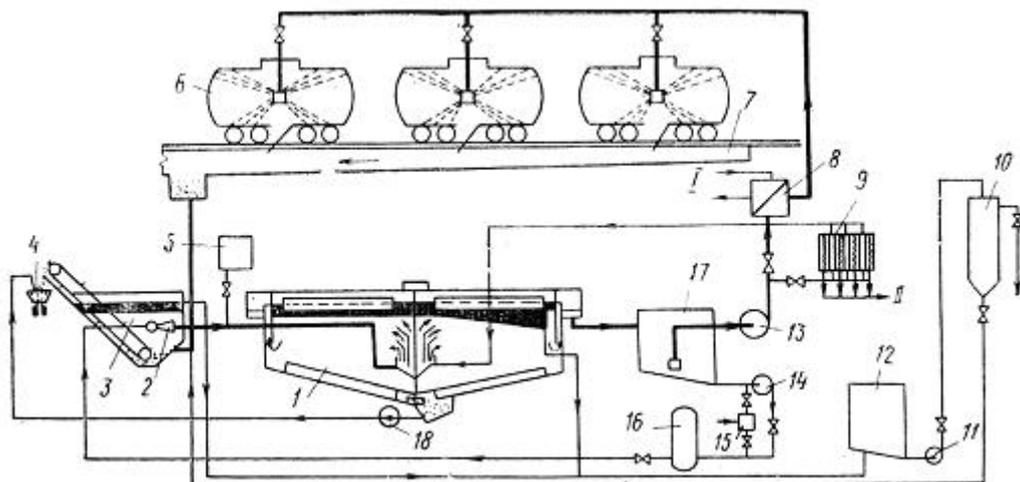


Рис.2 Схема очистных сооружений для прмывочно-пропарочных станций

1-флотатор-отстойник; 2-гидроэлеватор; 3-механизированная песколовка; 4-контейнер; 5- дозатор коагулянта; 6-прмываемая цистерна; 7- межрельсовый сток; 8-подогреватель обратной воды; 9- ультрафильтрационная установка; 10- разделочный резервуар; 11-нефтыной насос; 12-нефтесборник; 13-прмывочный насос; 14-рециркуляционный насос; 15- воздушный эжектор; 16- напорный бак; 17-промежуточный резервуар; 18-шламовый насос; I-пар; II-очищенная вода;

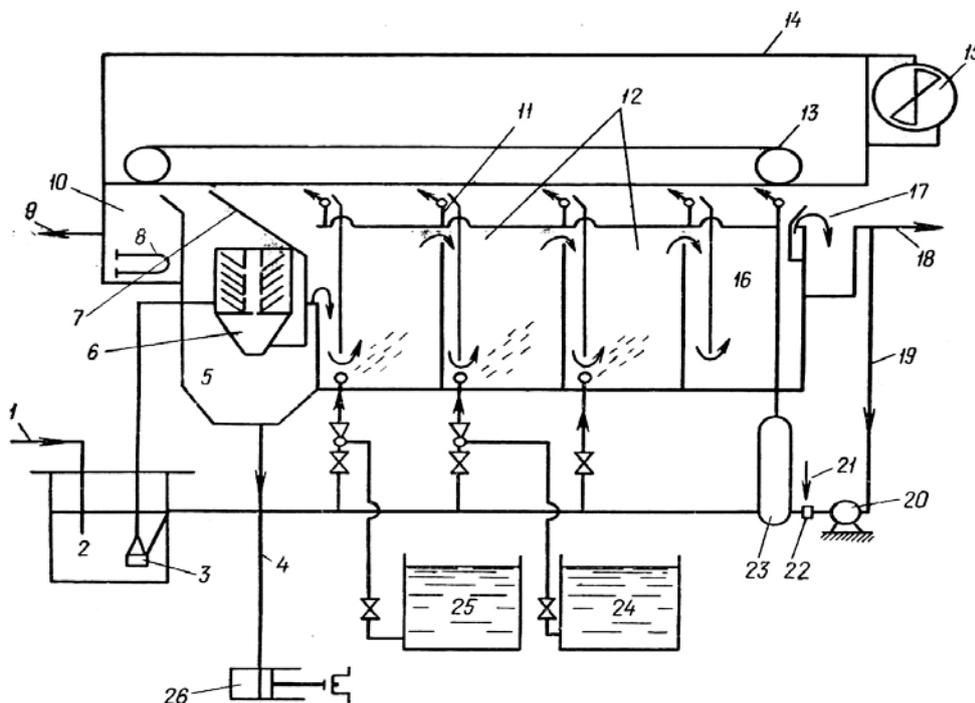


Рис. 9.7. Схема установки НФ-10 для очистки сточных вод от нефтепродуктов

1 — трубопровод для подачи сточной воды на очистку; 2 — сборный резервуар; 3 — гидроэлеватор; 4 — трубопровод для вывода осадка; 5 — камера предварительной очистки; 6 — тонкослойный гидроциклон; 7 — наклонно-отбойная перегородка для отвода нефти; 8 — теплообменник; 9 — труба для отвода нефти; 10 — сборный желоб для нефти; 11 — отбойные трубы для удаления нефти; 12 — камеры флотации; 13 — скребковый транспортер; 14 — зонт; 15 — вентилятор; 16 — камера отаивания; 17 — сборный желоб очищенной воды; 18 — труба для выпуска очищенной воды; 19 — трубопровод рециркуляционной воды; 20 — насос; 21 — воздуховод; 22 — воздушный эжектор; 23 — напорный бак; 24 и 25 — баки растворов флокулянта и коагулянта; 26 — установка для обработки осадка

На предприятиях добычи, транспортировки и переработки нефти, где в процессе производства образуются значительные объемы нефтесодержащих

стоков с расходами 300-500 м<sup>3</sup>/ч и более, очистные сооружения - нефтеловушки, это габаритные железобетонные сооружения длиной порядка 40 м, шириной 18 м и глубиной до 4-х м.

Проектирование и строительство таких очистных сооружений должно выполняться специализированными организациями, имеющими достаточный опыт выполнения подобных работ и соответственно лицензии на проектирование и строительство очистных сооружений.

Однако зачастую "экономия средств" и "сжатые сроки строительства", сводят процесс проектирования к привязке устаревших типовых проектов, а строительные работы выполняются без должного качества.

Проектный эффект очистки нефтеловушек 70-60% и так не велик, а в результате низкого качества проектирования и строительства он снижается до 40-30%.

Большие объемы земляных работ при строительстве нефтеловушек, увеличивают сроки строительства и стоимость сооружений.

Эксплуатация нефтеловушек, так же затруднительна ввиду их больших размеров и малой ремонтпригодности, особенно в период межсезонья и отрицательных температур.

Например, слабо представляется, как можно качественно отремонтировать скребковый механизм или поворотную трубу в ноябре месяце, очистить или заменить тонкослойный блок нефтеловушки в начале марта и т.п.

В результате на большинстве предприятий нефтеловушки или подобные им сооружения работают плохо или не работают вовсе.

Нефтеловушки (рис. 3) применяются на предприятиях железнодорожного транспорта ДАТК «Узбекистон Темир йуллари» для задержания грубодисперсных нефтяных частиц при концентрации их в сточной воде более 100 мг/л. Одновременно в них задерживаются механические примеси.

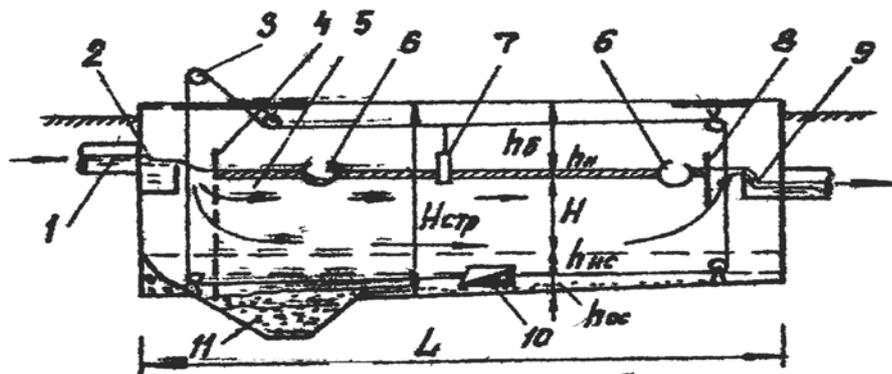


Рис. 4. Схема устройства нефтеловушки

Нефтеловушки представляют собой горизонтальные прямоугольные в плане отстойники глубиной  $H$  до 2 м, шириной  $B$  до 3...6 м, оборудованные устройствами для задержания и сбора нефтепродуктов. Сточная вода по трубе 1 подается в лоток 2, из которого, переливаясь через водослив, попадает в приемное отделение, а оттуда через вертикальные щели в распределительной перегородке 4 входит в отстойную зону 5 и движется в ней горизонтально со скоростью не более 4...6 мм/с в течение около 2 ч. Затем протекает под полупогруженной нефтеудерживающей стенкой 8 и собирается в сборный лоток 9. При этом тяжелая взвесь оседает на дно сооружения, а легкие нефтепродукты всплывают на поверхность воды. Выпавший на дно осадок скребком 10, приводимым в движение от лебедки 3, периодически сгребается в приямок 11, откуда удаляется гидроэлеватором, насосом или ассенизационной машиной. Всплывшие на поверхность нефтепродукты сгоняются скребком 7 к поворотным нефтесборным трубам 6 диаметром  $D = 300$  мм и через продольные щели шириной около 30...50 мм сливаются в них. Далее по этим трубам нефтепродукты отводятся в нефтесборные резервуары.

Так же на предприятиях железнодорожного транспорта широко применяются гидроциклоны для очистки сточных вод от грубодисперсных оседающих примесей и отмывания нефтепродуктов от минеральных загрязнений на железнодорожном транспорте обычно применяются напорные гидроциклоны  $D$  от 50 до 500 мм производительностью от 3 до 90 м<sup>3</sup>/ч

Гидроциклоны занимают небольшую площадь (примерно в 50 раз меньше площади отстойников на ту же производительность). В депо они располагаются обычно непосредственно у моечных машин и включаются в замкнутую оборотную систему очистки воды [1].

Но при наличии в технологической схеме очистки тонкослойных нефтеуловителей гидроциклоны применяются для обезвоживания осадков.

Для флотаций сточных вод от плавающих и эмульгированных нефтепродуктов, смол, масел и других тонкодисперсных примесей рекомендуется установка флотатора-отстойника (рис. 5).

Флотаторы-отстойники применяются при сравнительно больших расходах сточных вод, что для железнодорожных станций характерно при совместной очистке дождевых и производственных сточных вод. Кроме этих сооружений, применяются многокамерные флотаторы.

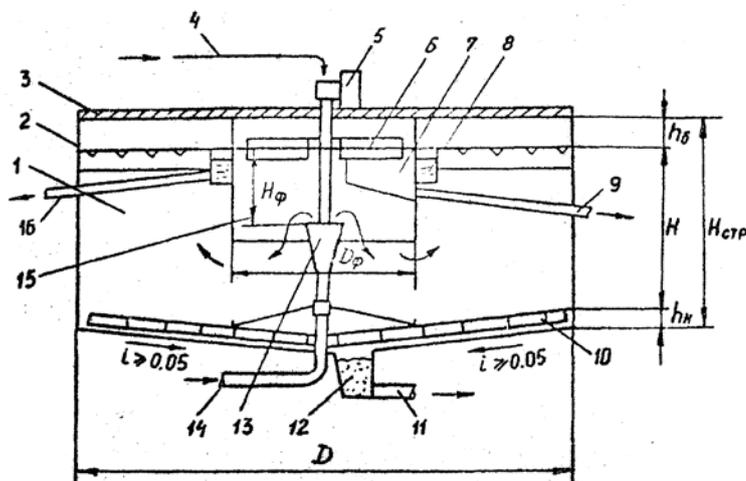


Рис. 5. Флотатор-отстойник

1 – отстойная камера; 2 – водосборный лоток с зубчатым водосливом; 3 – мостик обслуживания; 4 – трубопровод рециркуляционной воды; 5 – электропривод; 6 – верхние скребки для сбора всплывающих загрязнений (пены); 7 – сборный карман для всплывающих загрязнений (пены); 8 – кольцевой водосборный лоток; 9 – трубопровод для удаления всплывающих

загрязнений; 10 – донные скребки; 11 – трубопровод для удаления осадка; 12 – приямок для осадка; 13 – водораспределитель; 14 – трубопровод для подачи воды на очистку; 15 – камера флотации; 16 – трубопровод очищенной воды

И в единичных случаях для доочистки сточных вод от нефтепродуктов и взвешенных веществ перед их выпуском в городскую сеть водоотведения (водоем) или при повторном использовании в производственных процессах применяются безнапорные и напорные скорые фильтры. Напорный фильтр (рис. 3.8) представляет собой стальной вертикальный или горизонтальный резервуар, как правило, заводского изготовления, рассчитываемый на давление до 60 м в.ст, с фильтрующей загрузкой.

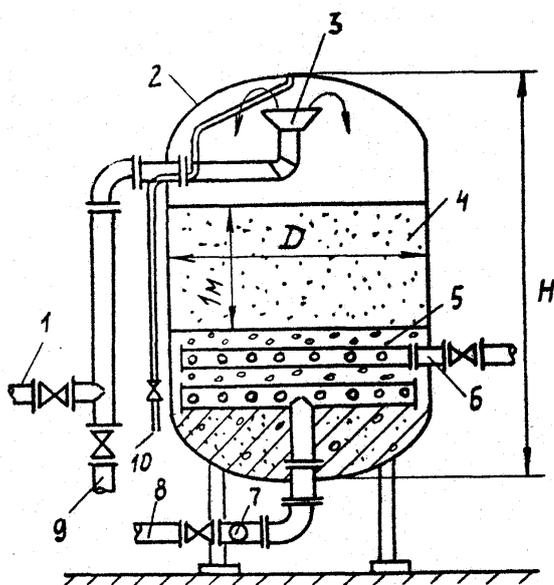


Рис. 6. Напорный фильтр:

1 – подача воды на фильтрацию; 2 – корпус фильтра; 3 – воронка для подачи исходной и отвода промывочной воды; 4 – слой фильтрующей загрузки; 5 – подстилающий слой гравия; 6 – подвод воздуха для продувки; 7 – отвод осветленной воды; 8 – подача воды на промывку; 9 – отвод промывной воды; 10 – отвод воздуха

Фильтр загружают кварцевым песком слоем 1,2...1,4 м; допускается использование и других зернистых загрузок - дробленого антрацита,

керамзита, шунгизита, сульфоугля, обладающих большой грязеемкостью и легко регенерируемых [ 4 ].

Направление фильтрации воды - сверху вниз, скорость фильтрации  $v_{\phi}$  = 5...12 м/ч.

В состав фильтровальной установки входят: фильтры (не менее двух), насосы для подачи очищаемой и промывной воды, резервуар для промывной воды (может быть использован РОВ).

Согласно [4], на фильтры с зернистой загрузкой допускается подача сточной воды с концентрацией нефтепродуктов до 50 мг/л, взвешенных веществ - до 100 мг/л.

Эффект фильтрования значительно повышается при добавлении в фильтруемую воду 5...10 мг/л коагулянта  $Al_2(SO_4)_3$  и 0,2...0,3 мг/л флокулянта ПАА. В этом случае остаточная концентрация нефтепродуктов в очищенной воде после фильтров может достигать  $K_{ост.ф}^{нп}$  до 5 мг/л [3], [4].

## **ГЛАВА 2 ПРИМЕНЕНИЕ УЛЬТРАЗВУКА ДЛЯ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ**

Наложение акустических колебаний, в том числе в ультразвуковом диапазоне, является одним из методов повышения эффективности теплообменных процессов. Широкое применение ультразвука в различных технологических процессах связано, главным образом, с двумя его характерными особенностями: лучевым распространением и большой плотностью энергии. Для определения возможных механизмов совместной ультразвуковой и электрокоагуляционной очистки сточных вод от эмульгированных нефтепродуктов, необходимо рассмотреть создаваемые ультразвуковые эффекты. При этом следует учитывать характерные особенности обрабатываемых сточных вод как сложных гетерофазных систем.

Реструктуризация среды при ультразвуковой кавитации достигается адиабатическим сжатием пустот и образованием режима низкотемпературной плазмы при схлопывании кавитационных пузырьков. Такой режим оказывает содействие разрушению макромолекул примесей, загрязняющих жидкость. Значение интенсивности акустического и электромагнитного поля в среде существенно зависит от его исходного термодинамического состояния. Если система находится в состоянии, близком к термодинамической неустойчивости (метастабильное состояние), то внешнее влияние даже малой интенсивности способно привести её в качественно новое состояние. Система переходит в состояние неустойчивости тогда, когда значение любого характеристического параметра (например, давление, температура) близко к критическому. Результаты влияния определяются соотношением между энергией влияния и энергией, которая необходима для перехода системы в качественно новое состояние. За счёт тепловой флуктуации при схлопывании кавитационных пузырьков возрастает локальная температура до 10000 °С, а локальное давление

разрыва молекул среды достигает 10 ГПа. В редкой среде кавитационные явления сопровождаются уменьшением в 3...5 раз сопротивления излучения сравнительно с соответствующим значением при отсутствии кавитации

## 2.1 Акустические эффекты в жидкой фазе

Ультразвук представляет собой упругие волны с частотой колебаний от 20 кГц до 1 ГГц, т.е. за пределами слышимости. Области ультразвуковых частот принято делить на низкие, средние и высокие, каждая из которых характеризуется своими специфическими особенностями регенерации, распространения и применения ультразвуковых колебаний. Основой ультразвуковой технологии являются нелинейные акустические эффекты, возникающие в ультразвуковых полях высокой интенсивности, соответствующей низкочастотному диапазону (20-200кГц). К эффектам, возникающим в жидкости при воздействии мощного ультразвука (интенсивностью более 1 Вт/см<sup>2</sup>), относятся кавитация, акустические потоки и радиационное давление

Акустическая кавитация представляет собой образование в жидкости кавитационных пузырьков в полупериод разрежения и их схлопывание в полупериод сжатия под воздействием переменного звукового давления с амплитудой, превышающей определённую критическую величину - порог кавитации. Каверны образуются в объёме жидкости на зародышах кавитации, которыми чаще всего являются газовые включения радиусом 0.001 – 0.1 мм, при критических значениях ультразвукового давления в данной толчке, величина которого не превышает давления насыщенного пара жидкости при данной температуре

Порог кавитации в жидкостях зависит от:

- Физико-химических свойств (давление насыщенного пара, плотность, вязкость, поверхностное натяжение, скорость распространения звука);
- Текущих параметров (газосодержание, давление, температура);
- Интенсивности ультразвуковой обработки, которая прямо пропорциональна квадрату частоты.

Как известно, порог кавитации в жидкостях снижается с увеличением частоты звука, газосодержания и температуры, уменьшением гидростатического давления и давления насыщенного пара при данной температуре.

Значительные силы, вызывающие интенсивное перемешивание и эрозионную активность, возникают в момент схлопывания кавитационных пузырьков. Существуют два основных механизма захлопывания пузырьков – сферические и несферические, которые отражают две ключевые гипотезы возникновения сопутствующих явлений – волновую и ударную. Согласно волновой гипотезе схлопывание пузырька происходит с сохранением сферической формы за счет конденсации пара под давлением, возникающим в полупериод сжатия. Столкновение частиц приводит к тому, что их кинетическая энергия переходит в потенциальную энергию давления, и от центра пузырька распространяется ударная волна.

При сферическом уменьшении диаметра пузырька в 50 раз создаются локальные давления порядка 4 000-5 500 МПа, а при уменьшении диаметра каверны в 2-3 раза за счет образования высокоскоростной кумулятивной струи – 100-1000 МПа, в результате чего вещество испытывает нагрузки ударных волн в широком диапазоне частот и амплитуд. Исследования [ ] показывают, что более 70% кавитационных пузырьков схлопывается с образованием кумулятивной струйки, и это соотношение можно регулировать посредством изменения режима обработки.

Ультразвуковая кавитация вызывает дегазационный эффект: в образующиеся кавитационные пустоты проникает растворённый газ, который не успевает снова раствориться при захлопывании кавитационной полости и образует газовые пузырьки, коагулирующие и всплывающие при достижении достаточно больших размеров.

В кавитационных пузырьках проходят сложные химические процессы с участием молекул воды и растворённых в ней газов.

Акустическое течение представляет собой мощные гидродинамические потоки жидкости, насыщенной кавитационными пузырьками. Акустические потоки возникают вследствие значительного поглощения жидкостью акустической энергии, затрачиваемой на образование и поддержание режима развитой кавитации. Так как возникновение акустических потоков связано с поглощением энергии, их интенсивность определяется величиной энергетических потерь при ультразвуковой обработке, которая в свою очередь, определяется интенсивностью ультразвука и акустическими свойствами среды.

Акустические течения, так же как и кавитация, влияют на свойства жидкости, в частности, приводит к изменению характера температурного поля, вызывая интенсивное перемешивание, выравнивание температуры и интенсификацию конвективной диффузии. Физическая сущность влияния ультразвука на теплообмен при естественной или вынужденной конвекции заключается в проникновении акустических потоков в пограничные ламинарные слои. Это проникновение приводит к деформации, турбулизации и перемешиванию слоёв, в результате чего происходит выравнивание температуры, увеличивается теплообмен со стенками и окружающей средой, растёт коэффициент теплопередачи и скорость теплообмена. Кроме того, если в жидкости присутствуют мелкодисперсные примеси (например, эмульгированные нефтепродукты) под действием ультразвука изменяется трение между ними.

Когда бегущие ультразвуковые волны наталкиваются на препятствие, оно испытывает не только переменное, но и постоянное давление, создающее участки сгущения и разряжения среды. Эти участки являются причиной добавочных изменений давления в среде, возникающих при прохождении ультразвуковых волн, по отношению к окружающему её внешнему давлению. Такое добавочное внешнее давление носит название радиационного давления или давления излучения.

В следствие радиационного давления при переходе ультразвуковых волн через границу раздела фаз (жидкости и воздуха) происходит отрыв отдельных капелек от межфазной поверхности (эффект фонтанирования).

Для оценки влияния ультразвука на процесс электрокоагуляционной очистки сточных вод от нефтепродуктов, помимо рассмотренных явлений необходимо рассмотреть поверхностные и флотационные эффекты, возникающие в гетерофазных системах

### **2.1.1 Влияние звуковых волн на различные жидкости**

К поверхностным эффектам относятся усиление капиллярности жидкости образование капиллярных волн.

Капиллярные явления, как известно, возникают при помещении в жидкость веществ, обладающих развитой сорбционной поверхностью. Если при этом жидкость под действием ультразвука совершает периодические колебания, то капиллярный эффект резко возрастает, высота столба жидкости повышается в десятки раз, значительно увеличивается скорость подъёма. Экспериментально доказано [], что в этом случае жидкость толкает вверх не радиационное давление и капиллярные силы, а стоячие ультразвуковые волны – ультразвук периодически сжимает столб жидкости и поднимает его вверх.

Другим поверхностным эффектом является образование капиллярных волн малой длины на поверхности раздела жидкой и газовой фаз.

Параметры капиллярных волн зависят от поверхностного натяжения, и в определённых случаях их амплитуда может превысить некоторые критические значения, при которых поверхность жидкости дробиться на капли.

### 2.1.2 Влияние звуковых вол различного диапазона на эмульгированные жидкости

Флотационные эффекты ультразвукового воздействия в гетерофазных средах заключаются в воздействии акустического поля на газовые пузырьки, образуемые в процессе флотации, а также в акустическом флотационном эффекте, который состоит в концентрировании взвешенных в жидкости мелкодисперсных частиц вокруг пульсирующих кавитационных пузырьков.

Находясь в звуковом поле кавитационные пузырьки пульсируют в соответствии с колебаниями давления звукового поля. Для наибольших амплитуд колебаний пузырька, когда  $P_{ат} \ll P$  ( $P_{ат}$  - амплитуда звукового давления) его резонансная частота может быть определена из выражения [3]. Для наибольших амплитуд колебаний пузырька, когда  $P_{ат} \ll P$  ( $P_{ат}$  - амплитуда звукового давления) его резонансная частота может быть определена из выражения [3]:

$$f = \frac{1}{2\pi R} \cdot \sqrt{\frac{3\gamma}{\rho} \cdot \left( P + \frac{2\sigma}{R} \right)}, \quad (1)$$

де  $\gamma$  - отношение удельных теплоёмкостей для газа в пузырьке;  $P$  - атмосферное давление,  $\sigma$  - поверхностное натяжение,  $R$  - радиус пузырька [10],  $\rho$  - Плотность пластовой воды.

При частоте звука выше резонансной схлопывание пузырька не происходит и его движение носит сложный характер.

Интенсивность акустического поля определяется так:

$$I = 2\pi^2 \cdot \rho \cdot v \cdot f^2 \cdot A^2, \quad (2)$$

де  $v$  - скорость распространения звука в жидкости [4],  $A$  - амплитуда колебаний звука [5].

По формуле Релея [6] время схлопывания кавитационного пузырька в поле давления окружающей жидкости  $P_0$ , при радиусе пузырька  $R_0 \rightarrow 0$  определяется так:

$$T = \frac{3}{2} \cdot \frac{\sigma}{P_0} \int_{R_0}^R \frac{R_0^{\frac{3}{2}} dR}{(R^3 - R_0^3)^{\frac{1}{2}}}, \quad (3)$$

где  $P_0 = p^*c^2$  - давление окружающей жидкости к моменту образования кумулятивной струйки;  $R$  - начальный радиус кавитационного пузырька [7],  $R_0$  - конечный радиус кавитационного пузырька [7].

Скорость распространения кумулятивной струйки при схлопывании кавитационного пузырька с учётом коэффициента кумуляции  $K$  может быть рассчитана так [7]:

$$V_k = \left[ \frac{2P}{3\sigma} \cdot \left( \frac{R^3}{R_0^3} - 1 \right) \right]^{\frac{1}{2}} \cdot k \quad (4)$$

Энергия кавитационного пузырька состоит из кинетической энергии  $T$  и потенциальной энергии  $U$  [8]:

$$T = 2\pi R_0^2 R^3 / t^2,$$

$$U = \frac{4\pi}{3} R^3 \left[ P + \frac{P}{\gamma-1} \left( \frac{R_0}{R} \right)^{3\gamma} + \frac{3\sigma}{R} \right], \quad (5)$$

где  $P = P_0 - P_n$  - парциальное давление газа в кавитационном пузырьке,  $P_n$  - давление пара [8],  $\gamma$  - показатель политропы, равный 1 в случае изотермических пульсаций и 4/3 - в случае адиабатических [8].

На основании (5) и ряда преобразований энергию схлопывания можно представить в таком виде:

$$E = \frac{4}{3} \pi \int_0^{R_0} \left[ \left( P_0 + \frac{2\sigma}{R_0} \right) \left( \frac{R_0}{R} \right)^{3\gamma} + P_n - \frac{2\sigma}{R} \right] \cdot 3R^2 dR, \quad (6)$$

где  $dR = R - R_0$ .

Мощность, которая рассеивается при схлопывании кавитационного пузырька, может быть рассчитана так:

$$N = E / \tau \quad (7)$$

## 2.2 Технологические эффекты ультразвуковой обработки

С целью повышения эффективности процесс очистки нефтесодержащего стока в ультразвуковом поле целесообразнее проводить в два этапа:

обработка стока (реагента) ультразвуком в режиме развитой кавитации в течение малого времени при нормальном давлении; при этом будет происходить термическое окисление и диспергирование эмульгированного нефтепродукта, а также диспергирование реагента;

проведение процесса флотации в сочетании с ультразвуковой обработкой при интенсивности, примерно соответствующей порогу кавитации, при этом будут протекать процессы акустической флотации; кавитационные пузырьки с радиусом, близким к резонансному, выступают в роли промежуточного транспорта: захватив частицу загрязнителя, такой пузырек под действием сил коагулируется другими пузырьками и затем всплывает на поверхность вместе с частицами загрязнителя; захвату частиц загрязнителя пульсирующим пузырьком могут способствовать акустические потоки и радиационное давление, увеличивающее вероятность встречи газового пузырька и частицы.

Оптимальная интенсивность ультразвуковых колебаний, используемых при очистке, составляет 3...5 Вт/см<sup>2</sup> для водных растворов и 1...3 Вт/см<sup>2</sup> для органических растворителей. При очистке деталей и узлов железнодорожного подвижного состава также может использоваться ультразвуковая очистка на стадии использования моющих растворов. В таблице 2.1. даны составы водных моющих растворов и режимы

ультразвуковой очистки в зависимости от видов загрязнений и материала очищаемых изделий.

**Таблица 2.1**

**Состав водных моющих растворов и режимы ультразвуковой очистки в зависимости от материала изделий.**

Компонент	Содержание, г/см <sup>3</sup>	Температура, град. С	Материал очищаемых деталей	Загрязнения
Едкий натр Сода кальцинированная Жидкое стекло Нитрит натрия Неионогенное ПАВ	20-30 10-20 20 5-10 0,5-1,5	60-80	Сталь	Жир, консервирующие смазки
Тринатрийфосфат Неионогенное ПАВ Сульфанол	20-35 3 0,5-1,5	55-80	Сталь, медные сплавы, никель	Полировочные пасты, консервирующие и волочильные смазки, минеральные масла
Кальцинированная сода Жидкое стекло Неионогенное ПАВ	15-20 8-10 3	55-80	То же	То же
Жидкое стекло Тринатрийфосфат Неионогенное ПАВ Сульфанол	5-10 10-30 3 0,5-1,5	55-80	Сталь, медные сплавы, алюминий	Масла, жиры, густые смазки и полировочные пасты
Дистиллированная			Полимерные	Механические

вода		45-55	пленки	загрязнения, пыль
Тринатрийфосфат Неионогенное ПАВ Сульфанол	30 3 1	60-70	Сталь	Прокатные смазки, закаты, плены, конгломерирован ные загрязнения
Жидкое стекло Неионогенное ПАВ	5	55-80	Алюминий, латунь	Полировочные пасты, сульфафрезол, эмульсол, стружка, масла, эмульсии олеиновой кислоты, флюсы.
Тринатрийфосфат или кальционированная сода	3-5 5-10	85-95	Кремний, германий	Пицеиновый клей
Деионизированная вода		60-80	Кремний	Удаление абразив- ной суспензии
Тринатрийфосфат Неионогенное ПАВ Сульфанол 25% -ный раствор аммиака в воде	10 3 1 5	60-70	Пластмассы Золото, драгоценные камни	Пемза с веретенным маслом, полировочные пасты

**Органические растворители, применяемые  
при ультразвуковой очистке**

Таблица 2.2

<b>Растворитель</b>	<b>Взрываемость смесей</b>	<b>Предельная концентрация, г/м<sup>3</sup></b>	<b>Температура, град. С</b>	<b>Материал очищаемых деталей</b>	<b>Удаляемые загрязнения</b>	<b>Недостатки растворителя</b>
Трихлорэтилен	Не взрывается	0,01	5-70	Все металлы, кроме алюминия	Мин. масла, парафин смлы, каучук, пасты	Разлагается в воде и при перегреве, токсичен
Четыреххлористый углерод	Не взрывается	0,02	5-70	Сталь	Мин. масла, парафин смолы, пасты	Разлагается, токсичен
Фреон-113	Не взрывается	0,8	5-70	Все металлы	То же	Высокая стоимость

Важным фактором доочистки является сорбция. Несмотря на широкое распространение сорбционных процессов в современной химической технологии, их применение в целом ряде процессов ограничено из-за недостаточно высокой емкости сорбентов или же из-за длительности их насыщения.

В многих работах показано, что использование колебаний акустических колебаний в процессах сорбции позволяет резко сократить продолжительность насыщения сорбента, а в некоторых случаях и увеличить его емкость.

Наиболее характерным примером ускорения сорбции при воздействии акустических колебаний является процесс абсорбции газа жидкостью. Известно, что в этом процессе при соприкосновении жидкости и газа на поверхности раздела обеих фаз образуется жидкостная и газовая пленки. Растворимый компонент газовой смеси диффундирует сквозь газовую пленку, обедненную этим компонентом. Эти пленки на границе раздела фаз создают большое диффузионное сопротивление и, как следствие этого, замедляют протекающий процесс.

Для ускорения процесса обычно используют следующие методы или их сочетания: увеличение поверхности контакта; взаимодействие абсорбента с абсорбируемым веществом, влияющее на изменение профиля концентрации в абсорбенте; турбулизация жидкости и газа для создания условий массопереноса под действием турбулентной диффузии. Именно на турбулизирующем действии акустических колебаний и основывается сокращение времени насыщения сорбента в акустическом поле.

Наиболее выгодно применять акустические колебания для интенсификации процесса абсорбции, когда механическая турбулизация жидкости невозможна.

Использование акустических колебаний для увеличения емкости сорбента возможно лишь в случае использования твердого сорбента. Твердые сорбенты, как известно бывают двух типов: микрокристаллические (пористые) со средним размером пор больше 150 Е и смолистые (ионитовые) - с размером пор менее 5 Е.

Увеличение емкости сорбента при воздействии акустических колебаний происходит вследствие того, что кавитационные пузырьки вскрывают новые поры в зернах.

При акустическом воздействии на микрокристаллический сорбент

изменяется не только поверхностный слой зерен, но и капиллярная структура сорбента. В некоторых случаях возможно также повышение некомпенсированных молекулярных сил поверхности, включая поверхность стенок микро- и микрокапилляров.

Вследствие различной механической прочности, время акустического воздействия подбирается для каждого сорбента индивидуально.

Например, при одноминутном акустическом воздействии на анионит АВ-17 величина сорбционной емкости не изменилась и осталась равной 144 мг/г. Одноминутное акустическое воздействие на анионит ЭДЭ-10П поднимает его сорбционную емкость со 134 до 152 мг/г. При 15-минутном воздействии емкость анионита АВ-17 возрастает до 190 мг/г, а анионита ЭДЭ-10П падает до исходной вследствие разрушения поверхности зерен.

При применении твердого сорбента акустические колебания также способны значительно интенсифицировать процесс сорбции. Это происходит в результате снятия диффузионных ограничений в поверхностном адсорбционном слое и выравнивания концентрации при перемешивании жидкости. Данные по сорбции иона натрия из раствора на катионите СГ-1 (рН=8) свидетельствуют о том, что акустическое воздействие повышает скорость сорбции примерно в два раза.

Ультразвуковые технологии были бы удачной альтернативой традиционным методам, использующим химикаты типа хлора для

избавления от органических соединений. Несомненные преимущества этого метода: отсутствие дополнительных реагентов и легкость его применения на практике. Он не требует от операторов высокой квалификации.. Эта система к тому же очень устойчива. Ультразвуковые

системы работают при разных условиях, выдерживая большие разницы температур.

### **2.3 Использование ультразвука в процессах очистки от эмульгированных нефтепродуктов**

1. Гидродинамические кавитационные технологии обработки любых типов жидкостей.

Сам процесс возникает в тех участках потока, где давление понижается до некоторого критического значения. Присутствующие в жидкости пузырьки газа или пара, двигаясь с потоком жидкости и попадая в область давления меньше критического, приобретает способность к неограниченному росту. После перехода в зону пониженного давления рост прекращается и пузырьки начинают уменьшаться. Если пузырьки содержат достаточно много газа, то при достижении ими минимального радиуса, они восстанавливаются и совершают несколько циклов затухающих колебаний, а если мало, то пузырек схлопывается полностью в первом цикле. Таким образом, вблизи обтекаемого тела создается кавитационная зона, заполненная движущимися пузырьками. Сокращение кавитационного пузырька происходит с большой скоростью и сопровождается звуковым импульсом, тем более сильным, чем меньше газа содержит пузырек.

2. Водно-мазутные эмульсии

При хранении и подогреве мазута потребитель получает мазут с повышенным содержанием влаги. Обводненный мазут, содержащий твердые фракции, имеющий повышенную температуру вспышки и другие отклонения от норм, нарушает режим горения, загрязняет поверхности нагрева, повышает недожог топлива, образует отложения несгоревших частиц кокса по газовому тракту, может привести к обрыву факела и аварийному останову оборудования.

В настоящее время стоит вопрос и о нейтрализации промышленных сбросных потоков, загрязненных органосодержащими веществами. Кроме того, применяемые сейчас методы организации процесса сжигания топлива, преследующие цель подавление образования NO, CO, SO<sub>2</sub>, способствуют усиленному образованию высокомолекулярных углеводородов C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>. Тем не менее наличие в дымовых газах бензапирена или диоксинов может быть значительно опаснее для биосферы, чем выбросы N<sub>o</sub> или SO<sub>2</sub>.

Благодаря гидродинамическому [кавитационному](#) воздействию мазут превращается в гомогенную суспензию, в которой полностью перемешаны находившиеся в нем легкие и тяжелые (битумные) фракции, а также вода. Это улучшает работу горелочных: насадки меньше закоксовываются, факел становится однородным и не пульсирует, уменьшается количество сажи. Форсунки стабильно функционируют при снижении нагрузки. Сводится к минимуму негативное влияние воды, присутствующей в мазуте.

Если при сжигании заменить мазут на водо-мазутную эмульсию с содержанием воды до 10%, то удастся сэкономить около 5% мазута без каких-либо ухудшений технологических характеристик котлов. Имеется возможность замены дорогостоящих сортов мазута на низкосортные; при их использовании в составе водо-мазутных эмульсий сохраняются все основные физико-механические свойства топлива (теплота сгорания, вязкость и др). ~ дисперсность смеси 0,1-0,2 микрон

### 3. Получение гомогенизированного (смесового) бензина и другого топлива

Обычное топливо, помимо углеродов, содержит также молекулы воды, парафины, молекулы серы и механические примеси. Большая часть молекул топлива находится в полимеризованном (связанном) состоянии. При поджигании такой смеси процесс горения начнется на активной стороне каждого большого, «слипшегося» полимерного звена. При этом процесс горения будет тормозиться при столкновении с водяными полимерными молекулами, а сгорание парафинов или серы будет неполным, что приводит

к замедлению горения, токсичным отходам и неполному сгоранию топливной смеси в целом. Гидродинамическая [кавитационная](#) обработка топлива приводит к целому ряду положительных изменений, влияющих на его калорийность и качество сгорания.

### 3. Изготовление консервирующих смазок.

Практика изготовления консервирующих смазок на основе нефтепродуктов показала, что структурные изменения (упорядоченная структура длинных связей парафина, церезина) позволили получить продукцию нового качества. Уменьшилась дисперсность, увеличилась гомогенность и проникающая способность дисперсность смеси 0,1-0,2 микрон.



Модули очистки и промывки представляют собой устройства с подачей моющего раствора и одновременным наложением мощных ультразвуковых колебаний. После модуля промывки имеется сушильная камера. На выходе линии, при необходимости нагрева изделия перед покрытием, может быть установлена система индукционного нагрева. Линия встраивается непосредственно на выходе прокатного оборудования, либо выносится на отдельный производственный участок и оснащается своими механизмами подачи.

Очистка металлических труб (3) от различных производственных и эксплуатационных загрязнений осуществляется с помощью комплекта из двух ультразвуковых инструментов (1), оборудованных каналами для подачи моющего раствора (4). Очистка внешней поверхности производится торцевым магнитострикционным излучателем с акустическим трансформатором, соответствующей конструкции и отражающей накладкой (2) с противоположной стороны трубы. Очистка внутренней поверхности трубы производится снарядом, состоящим из ультразвукового излучателя и акустического трансформатора преобразующего фронтальные колебания торца излучателя в радиальные. Механизм подачи обеспечивает движение трубы через узлы очистки внешней и внутренней поверхности со скоростью обеспечивающей требуемый уровень очистки. На входе может устанавливаться индукционный нагреватель (5) для размягчения нефтяных и парафиновых отложений.

Дополнительно для экономии средств и улучшения экологической обстановки вышеперечисленные установки могут оснащаться системами фильтрации и регенерации рабочих растворов. Для снабжения модулей промывки дистиллированной водой в комплекте может быть поставлен промышленный дистиллятор.

**Дегазация расплавов.** При воздействии ультразвука на расплав значительно увеличивается интенсивность процесса образования пузырьков

растворённого газа, и в результате, его содержание может быть снижено в двое и более, даже если ультразвуковая обработка кратковременна. Возникновение газовых пузырьков в расплаве сопровождается флотацией рассеивающихся твёрдых неметаллических включений, что увеличивает плотность литья и текучесть расплава, позволяя проникать в самые маленькие выемки литейной формы. Кроме дегазации, наблюдается значительное уменьшение зерна, что приводит к дополнительному улучшению физико-механических свойств отливки. Обработка расплава обычно производится непосредственно перед разливкой и может осуществляться как в стационарном объёме печи или раздаточного ковша с помощью погружных излучателей с рабочим инструментом из тугоплавких материалов, так и путём «озвучивания» металла в протоке посредством специального лотка или при помощи многослойных экранных фильтров из стеклоткани которые обеспечивают, кроме дегазации ультразвуком, фильтрацию расплава. Технология применима для легкоплавких металлов малой плотности и их сплавов.

**Интенсификация гальванических и химических процессов.** Под воздействием ультразвука в процессах (меднения, никелирования, хромирования, кадмирования, цинкования, серебрения и т.д.) снижается водородная поляризация и облегчается разряд ионов, т.о. обеспечивается повышение катодной плотности тока, ускоряется отложение покрытий. Фактически ультразвук увеличивает активную площадь катода в 3 раза. Покрытие получается равномернее и толще в несколько раз, улучшается его адгезия к подложке. Технология реализуется с помощью погружных ультразвуковых излучателей с фронтальным типом излучения. Приведённый график иллюстрирует резкое повышение скорости осаждения покрытия под воздействием ультразвука (кривая 1) по сравнению с традиционными установками (кривая 2).

Сегодня катализаторы - самый распространенный элемент химических технологий. Но мало кто знает, что сходных, причем специфических эффектов можно добиться с помощью мощных ультразвуковых колебаний. Кроме того, ультразвук способен интенсифицировать многие физические и физико-химические процессы, на которые катализаторы вообще не влияют. Конструктивно соответствующие установки выполняются в виде стационарных объёмов (например ультразвуковые ванны), либо в виде систем с погружными излучателями.

Приготовление эмульсий и суспензий. Под воздействием ультразвука на смесь взаимно нерастворимых жидкостей происходит переход одной жидкости в дисперсное состояние в среде другой - эмульгирование (ультразвуковое диспергирование жидкости в жидкости). Стойкость эмульсии, полученной ультразвуком, значительно превышает стойкость систем полученных другим путём. Возможно получение устойчивых взвесей и порошков в жидкости - суспензий. Технология реализуется с помощью ультразвуковых ванн или ультразвуковых установок с погружными излучателями, при больших объёмах производства используются проточные установки.

Ультразвуковая пропитка. Основана на звукокапиллярном эффекте. При этом, пропитанная жидкость как бы «вгоняется» в капилляры и время пропитки сокращается в десятки раз. Этот способ используют для пропитки электротехнических изделий: обмоток трансформаторов, роторов, статоров, катушек и др., а также для герметизации литых пористых деталей. В результате время пропитки сокращается в несколько раз, и в ряде случаев достаточно одноразовой пропитки вместо многократной.

Ультразвуковое экстрагирование. Основным технологическим процессом извлечения биологически активных веществ является экстракция. Под воздействием ультразвуковых колебаний наблюдается не только ускорение

процесса во времени, но и увеличение, по сравнению с другими способами экстрагирования, выхода биологически активных веществ.

**Сварка полимеров и металлов.** Наиболее перспективная технология соединения полимерных материалов - сварка при помощи ультразвука. Ультразвук позволяет: производить сварку фасонных изделий из жестких пластмасс на большом удалении от места ввода ультразвука (до 200-250 мм); производить сварку многослойной конструкции из мягких пластмасс и армированных тканей из искусственных материалов; производить сварку полимеров, которые не свариваются или плохо свариваются другими способами сварки; производить прецизионную закладку металлических деталей в пластмассу; производить сварку полимеров по загрязненным поверхностям, не требуя их предварительной очистки и обезжиривания.

Основным преимуществом ультразвуковой сварки металлов является узкая направленность теплового воздействия и высокая повторяемость результатов, что особенно важно при крупносерийном и поточном производстве. Кроме того, ультразвуковое воздействие исключает значительное тепловое и световое излучение при сварке, отсутствуют расплавленные массы металла. Ультразвук позволяет сваривать однородные и разнородные металлы различной толщины. Технология наиболее широко распространена в электронной промышленности.

**Прошивка отверстий и размерная обработка хрупких материалов.**

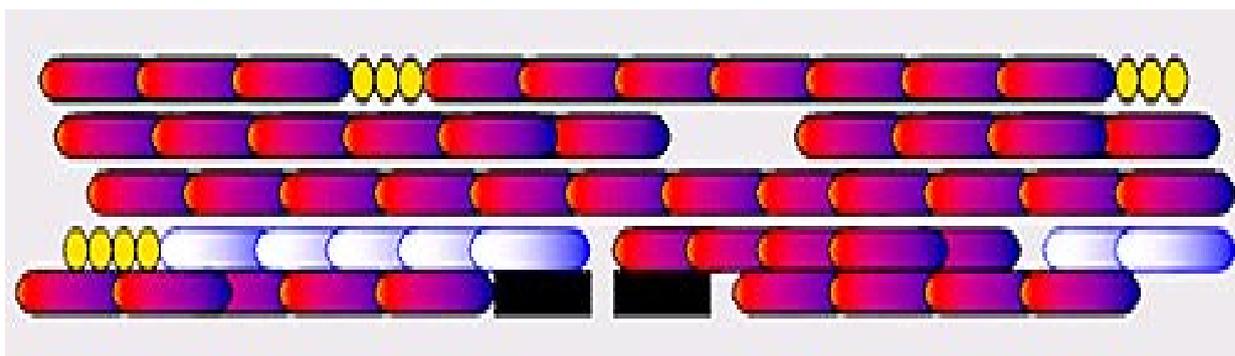
Технология позволяет осуществить прошивку отверстий и углублений различной конфигурации и размеров в изделиях из камня, стекла, фарфора, керамики, ферритов и других хрупких материалах с помощью абразивного порошка и инструмента, колеблющегося с ультразвуковой частотой.

**Обработка призабойных зон скважин.** Эффект от воздействия ультразвука на призабойную зону скважины состоит в следующем: разрушаются отложения солей на стенках пор, что увеличивает проницаемость пласта,

происходит акустическая дегазация и устраняются газовые пробки в капиллярах, разрушается тормозящий электростатический слой, снижается поверхностное натяжение жидкости в капиллярах, снижается вязкость жидкости. Комплект оборудования состоящий из ультразвукового генератора и излучателя-снаряда специальной конструкции, размещается на геофизическом автомобиле с бухтой каротажного кабеля длиной до 5 км (например КТ 7-70-180).

### **3.2. Технологическая схема установки для очистки нефтесодержащих стоков с помощью ультразвука**

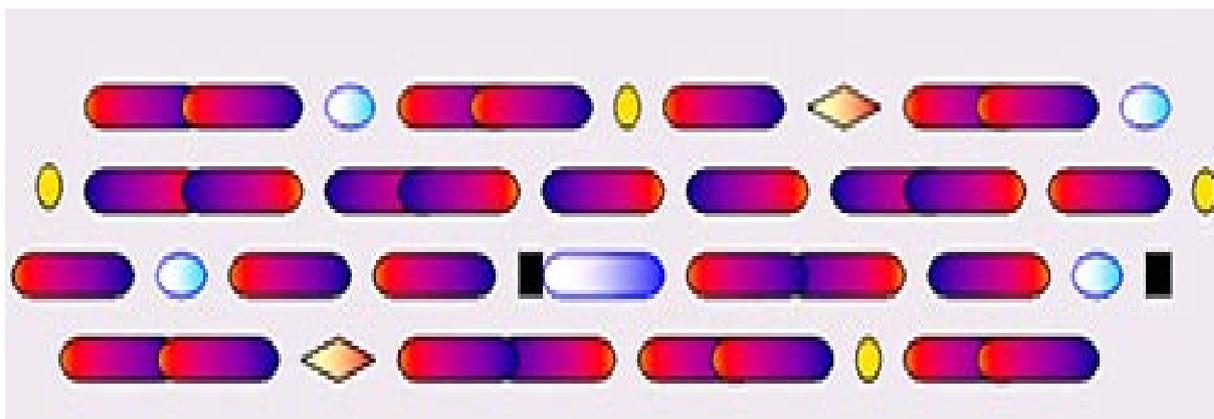
Обычное топливо или водянисто-грязе-парафиновая топливная смесь. Большая часть молекул топлива находится в полимеризованном (связанном) состоянии. При поджигании этой смеси, процесс горения начнется на



активной стороне каждого большого, «слипшегося» полимерного звена. При этом, процесс горения будет тормозиться при столкновении с водяными полимерными молекулами, а сгорание парафинов или серы будет не полным, что приводит к замедлению горения, токсичным отходам и неполному сгоранию топливной смеси (мазута) в целом. Степень экономии мазута зависит только от дополнительных катализаторов, дорогих специальных мазутных форсунок, и других аппаратных методов. Несгоревший мазут откладывается на поверхностях теплообменников и резко снижает КПД котла

Размешивание, такой смеси, даже интенсивное, незначительно, изменяет длину полимеризованных молекул воды и топлива, временно

перемешивает смесь, но не разрушает парафиновые цепочки и не приводит к созданию мелкодисперсной эмульсии. При этом, размешивание требует длительного времени, больших затрат энергии, а время для восстановления топлива до исходного состояния очень короткое. Кавитационная обработка в ультразвуковом поле, приводит к целому ряду последствий -



- Молекулярные полимерные цепочки органического топлива рвутся, при этом образуется большое количество активных сторон молекул, которые вступают в процесс окисления

происходит разрыв связей самих молекул, с образованием свободных радикалов, которые имеют гораздо большую способность к возгоранию, чем замкнутые молекулы. (Такое явление принципиально не возможно при любом размешивании).

- Полимерные цепочки молекул воды разрушаются, вода переходит в мелкодисперсное состояние (что не тормозит горение так как крупные вкрапления воды) с образованием свободных радикалов Н и ОН, которые участвуют в процессе горения значительно активнее и образуют нестабильные, легко окисляемые соединения со свободными радикалами органического топлива.

- Полимерные цепочки серы и парафинов не только рвутся, что так же ускоряет горение полученной эмульсии, но сера и парафин, в мелкодисперсном виде и в процессе кавитационного дробления, образуют Поверхностно-Активные-Вещества (ПАВ), которые, как контейнер

окружают микрочастицы эмульсии и препятствуют их дальнейшему слипанию.

Физически, когда микро капсула с водой влетает в раскаленный мазутный котел, "капля" не испаряется а взрывается.

При этом

- происходит дополнительное перемешивание горящего мазута - выделяется атомарный кислород и водород который является и дополнительным топливом и окислителем. Таким образом, разницу между горением обычного сухого мазута и водо-мазутной смеси, можно сравнить как разницу в горении – деревянной доски и равной по массе куче спичек.

Если мазут содержит влагу, то аналогия более интересна –влажная доска и куча спичек с рюмкой бензина все эти факторы и приводят к значительной экономии мазута, увеличению к.п.д. котла, снижению вредных выбросов.

### **3.3.Использование ультразвука в реагентных методах очистки нефтесодержащих сточных вод предприятий железнодорожного транспорта**

Несмотря на широкое распространение сорбционных процессов в современной химической технологии, их применение в целом ряде процессов ограничено из-за недостаточно высокой емкости сорбентов или же из-за длительности их насыщения. В многих работах показано, что использование колебаний акустических колебаний в процессах сорбции позволяет резко сократить продолжительность насыщения сорбента, а в некоторых случаях и увеличить его емкость.

Наиболее характерным примером ускорения сорбции при воздействии акустических колебаний является процесс абсорбции газа жидкостью. Известно, что в этом процессе при соприкосновении жидкости и газа на поверхности раздела обеих фаз образуется жидкостная и

газовая пленки. Растворимый компонент газовой смеси диффундирует сквозь газовую пленку, обедненную этим компонентом. Эти пленки на границе раздела фаз создают большое диффузионное сопротивление и, как следствие этого, замедляют протекающий процесс.

Для ускорения процесса обычно используют следующие методы или их сочетания: увеличение поверхности контакта; взаимодействие абсорбента с абсорбируемым веществом, влияющее на изменение профиля концентрации в абсорбенте; турбулизация жидкости и газа для создания условий массопереноса под действием турбулентной диффузии. Именно на турбулизирующем действии акустических колебаний и основывается сокращение времени насыщения сорбента в акустическом поле.

Наиболее выгодно применять акустические колебания для интенсификации процесса абсорбции, когда механическая турбулизация жидкости невозможна.

Использование акустических колебаний для увеличения емкости сорбента возможно лишь в случае использования твердого сорбента. Твердые сорбенты, как известно бывают двух типов: микрокристаллические (пористые) со средним размером пор больше 150 Е и смолистые (ионитовые) - с размером пор менее 5 Е.

Увеличение емкости сорбента при воздействии акустических колебаний происходит вследствие того, что кавитационные пузырьки вскрывают новые поры в зернах.

При акустическом воздействии на микрокристаллический сорбент изменяется не только поверхностный слой зерен, но и капиллярная структура сорбента. В некоторых случаях возможно также повышение

некомпенсированных молекулярных сил поверхности, включая поверхность стенок микро- и макрокапилляров.

Вследствие различной механической прочности, время акустического воздействия подбирается для каждого сорбента индивидуально.

Например, при одноминутном акустическом воздействии на анионит АВ-17 величина сорбционной емкости не изменилась и осталась равной 144 мг/г. Одноминутное акустическое воздействие на анионит ЭДЭ-10П

поднимает его сорбционную емкость со 134 до 152 мг/г. При 15-минутном воздействии емкость анионита АВ-17 возрастает до 190 мг/г, а анионита ЭДЭ-10П падает до исходной вследствие разрушения поверхности зерен.

При применении твердого сорбента акустические колебания также способны значительно интенсифицировать процесс сорбции. Это происходит в результате снятия диффузионных ограничений в поверхностном адсорбционном слое и выравнивания концентрации при перемешивании жидкости. Данные по сорбции иона натрия из раствора на катионите СГ-1 (рН=8) свидетельствуют о том, что акустическое воздействие повышает скорость сорбции примерно в два раза.

Специальная аппаратура для процессов акустической сорбции в настоящее время не выпускается, поэтому используются акустические аппараты, выпускаемые для других целей. При использовании твердого сорбента, в связи с трудностью проникновения акустических колебаний вглубь слоя сорбента, применяют аппараты с большой излучающей способностью (ванны).

Во избежании разрушения сорбента при воздействии акустических колебаний необходим постоянный контроль процесса.

### **3.4. Исследование влияния ультразвуковой обработки на эффективность удаления нефтепродуктов**

**Мощный ультразвук** является уникальным экологически чистым средством стимуляции физико-химических процессов современной технологии.

Ультразвуковые колебания частотой 20 000 - 60 000 Герц и интенсивностью свыше 0,1 Ватта / кв. см - мощный ультразвук - могут вызывать необратимые изменения в среде распространения.

**Мощный ультразвук;** является средством активного воздействия на протекание химических реакций, стимуляцию тепло-, массообменных процессов в веществах, на структуру твердых тел и процессы их контактного взаимодействия. Возможность использования ультразвука в различных физико-химических технологических процессах зависит от явлений одной и той же природы, таких, как кавитация, акустические течения, эрозия поверхности твердого тела (при воздействии на гетерогенные системы жидкость - твердое тело) *etc.* Проведенные Центром Ультразвуковых Технологий исследования показали, что **мощный ультразвук** может быть эффективно использован в следующих областях:

Горное дело, гидро- и пиromеталлургия.

Нефтяная и газовая промышленность.

Традиционная и альтернативная энергетика.

Строительное и автодорожное дело.

Машиностроение, электро- и радиотехника.

Химическая технология и биотехнология.

Сельское хозяйство, пищевая и легкая промышленность.

Коммунальное хозяйство.

Технологии, связанные с защитой окружающей среды.

В нефтяной и газовой промышленности **мощный ультразвук** может быть эффективно использован в следующих направлениях:

Рекуперация нефтяных скважин, экстракция вязкой нефти.

Подготовка буровых растворов.

Процессы разделения в системе песок – тяжелая нефть.

Повышение жидкотекучести нефти

Восстановление катализаторов, используемых при переработке нефти.

Низкотемпературный крекинг нефти и т.д.

Интенсификация процессов гидрообессеривания нефтепродуктов

Исследования показали, что в процессах, связанных с защитой окружающей среды, **мощный ультразвук** может быть эффективно использован в следующих технологиях:

Ультразвуковая интенсификация процессов очистки сточных, поверхностных и подземных вод.

Ультразвуковые методы рекуперации водозаборных скважин, подготовка питьевой воды.

Мощный ультразвук в процессах очистки загрязненных почв.

Ультразвуковые методы стимуляции процессов переработки вторичного сырья.

**Мощные ультразвуковые** колебания могут быть применены для процессов очистки сточных вод и водоподготовки. Еще более значительные эффекты наблюдаются при комбинированном использовании нескольких физико-химических методов (ультразвук и ультрафиолет, ультразвук и озон и т.д.). Так, в частности, использование ультразвука в процессах реагентной флотационной очистки нефтесодержащих сточных вод, сточных и подземных вод, загрязненных

нефтепродуктами, тяжелыми металлами, позволит ускорить процессы очистки в 3 - 4 раза и увеличить ее глубину, сократить необходимые для размещения оборудования площади. Разработка новых комбинированных

физико-химических (ультразвуковых) процессов очистки подземных кислых рудных вод и переработки твердых промышленных отходов позволит ускорить процессы очистки в 3 - 5 раза и существенно увеличить ее глубину. Ультразвуковые колебания могут стимулировать процессы переработки отходов птицефабрик, биологически активного ила при получении биогаза, электроэнергии, органических удобрений, применяемых для получения экологически чистых сельскохозяйственных продуктов.

Ультразвуковые методы могут быть эффективно использованы при разработке новых комбинированных физико-химических процессов очистки почв, загрязненных нефтепродуктов, стойкими органическими веществами и радионуклидами. Ультразвуковое воздействие дает возможность повысить эффективность отделения нефтепродуктов от песка, окалины.

В последние годы при строительстве и реконструкции различного рода станций нейтрализации и очистных сооружений широкое распространение получил гальванокоагуляционный способ очистки сточных вод от тяжёлых металлов, нефтепродуктов и других органических загрязнений. Для реализации этого способа применяются проточные аппараты барабанного типа (гальванокоагуляторы), работающие в непрерывном режиме методом микроферритизации с использованием магнетита, получаемого электрохимическим путём непосредственно во вращающихся барабанах. В основе процесса лежит принцип работы короткозамкнутого гальванического элемента «железо-медь» или «железо-кокс», помещённого в очищаемый раствор. Экспериментально выявленное существенное повышение активности наработанных в гальвано коагуляторе кристаллов при ультразвуковом воздействии позволило разработать новую технологию очистки значительных объёмов загрязнённых вод в специальных реакционных аппаратах. При этом, гальванокоагулятор является практически разработчиком железосодержащего реагента, в основном, магнетита. Эффективность новой технологии и данные, полученные в

процессе обследования этого и подобных объектов, легли в основу разработки промышленного образца автономного синонимического комплекса очистки загрязнённых вод, который легко вписывается в инфраструктуру участков мойки действующих предприятий обеспечивая возможность повторного использования очищенной воды, что позволит не менее чем в 6÷8 раз снизить общее водопотребление.

## **Выводы и постановка задачи**

Анализ существующих методов и сооружений очистки нефтесодержащих стоков на предприятиях железнодорожного транспорта показал:

Недостатками традиционных методов очистки воды от нефтепродуктов являются высокая стоимость, малая производительность, большие расходы энергии, воды и пара, необходимость наличия очистных сооружений большого объема или дорогостоящего оборудования для отделения нефтепродуктов

Эффект очистки с доочисткой составляет не более 80 %. нефтеловушки, отстойники и гидроциклоны хотя и являются наиболее применяемыми методами очистки нефтесодержащих стоков на сегодняшний день, но из-за больших габаритов требуется выделять для них большие территории а также значительные затраты для их эксплуатаций.

Доочистка нефтесодержащих стоков производится на фильтрах, но недостатком всех рассмотренных фильтров (кроме пенополиуретановых) является то, что в результате их регенерации образуются высокоэмульгированные и весьма стойкие эмульсии, существенно затрудняющие утилизацию выделенных нефтепродуктов.

Общий недостаток тонкослойных отстойников - необходимость создания емкости для предварительного отделения легко отделимых нефтяных частиц и больших сгустков нефти, окалины, песка и др. Сгустки имеют нулевую плавучесть, их диаметр может достигать 10-15 см при глубине в несколько сантиметров. Такие сгустки очень быстро выводят из строя тонкослойные отстойники. Если часть пластин или труб будет забита подобными сгустками, то в остальных повысится расход жидкости. Такое положение приведет к ухудшению работы отстойника.

В настоящее время реальными практическими методами, обладающими необходимым потенциалом очистки нефтесодержащих

стоков с малым объемом и большой концентрацией является создание компактных установок.

Для очистки от нефтепродуктов, находящихся в эмульгированном состоянии, необходимы методы, позволяющие изменить агрегатное состояние вещества. Одним из таких методов является обработка эмульгированных сточных вод ультразвуком в сочетании электрокоагуляцией.

Таким образом, задачей настоящих исследований является разработка модуля ультразвуковой обработки нефтесодержащих сточных вод в комплексной установке очистки и влияния на ультразвука на очистку при различных сочетаниях методов и связанных с ними сооружений.

## Список использованной литературы

1. Доклад Президента Республики Узбекистан Ислама Каримова на заседании Кабинета Министров, посвященном основным итогам 2011 года и приоритетам социально-экономического развития на 2012 год. «Народное слово» 20.01.2012г.
2. И.А.Каримов "Узбекистан на пороге XXI века". "Экологические проблемы".
3. Законы Республики Узбекистан "О воде и водопользовании", 1993 г.
4. Исходные данные (Рекомендации) для проектирования технологии очистки промышленных сточных вод Бухарского Нефтеперерабатывающего завода - ТАШНИИ ВОДГЕО. Т 1995.
5. Айзатулин Т.А., Лебедев Ю.М. Моделирование трансформации органических загрязнений в экосистемах и самоочищения водотоков и водоемов./ В сб. Общая экология. Биоценология. Гидробиология. - ВИНТИ -М: 1977, Т.4.-С.8-75.
6. Бойченко М. М. О формировании качества воды./ Биологические науки -М: 1975 N4 (136) с. 74- 78
7. Винберг Т.Г., Остапеня П.В., Сивко Т.Н., Левина Р.У. Биологические пруды в практике очистки сточных вод. Минск. Беларусь. 1966-231 с.
8. Законы Республики Узбекистан "О воде и водопользовании" от мая 1993 г.
9. Справочник проектировщика. Канализация населенных мест и промышленных предприятий. М: Стройиздат. 1981. 637 с.
10. Королев А.А. О возможности прогнозирования спуска сточных вод в водоемы с учетом вредного влияния продуктов трансформации - гигиена и санитария. 1978, N2,с.10-12.
11. Ю.Теметченко М.М. О формировании биологически полноценной воды гидробионтами. /В сб. Биологическое самоочищение и формирование качества воды. М: Наука. 1975, с 9-14
12. Проскурняков В.А., Шмидт Л.И. Очистка сточных вод в химической промышленности. Л: Химия. 1977 - 464с.
13. Кутикова Л.А., Фауна аэротенков - Л: Наука. 1984. - 263 с.
14. Исходные данные (Рекомендации) для проектирования технологии очистки промышленных сточных вод Бухарского Нефтеперерабатывающего завода - ТАШНИИ ВОДГЕО. Т 1995.

15. Н.Митин Б.А. Особенности конструирования и эксплуатации фильтров для очистки промышленных стоков. Реф. сб. 2П4 Сантехпроект, М, №2 (97), 1975.
16. Кравцова Н.В. Исследование процессов доочистки биохимически очищенных сточных вод промпредприятий на скорых фильтрах (Диссертация), М.
17. Смирнова Д.Д., Бурмистрова Н.В. и др. Гигиеническая оценка доочистки городских сточных вод на фильтрах с зернистой загрузкой. Сб. науч.тр. ин - та общ. И коммун гигиены. 1977. №5. 79-81 с.
18. Море Ж. Конструкция, эксплуатация и эффективность прудов для биологической очистки сточных вод. Бюллетень всемирной организации здравоохранения. М: Медицина, 1966, т. 34. с. 745-777 с.
19. Родзиллер И.Д., Зотов В.М. К расчету биологических прудов доочистки сточных вод. Проектирование водоснабжение и канализации. Информационный реферативный сборник. Вып. 4(73). Сер IV-М. 1971. 16-24 с.
20. Телитченко М.М., Телитченко Л.А. Биологические пруды в практике очистки сточных вод. - Водные ресурсы. 1974. № 6. 126-134 с.
21. Некрасов В.Г., Кассихин С.Д., Климашевский И.П. О качестве трансформаторных масел для высоковольтных вводов и их надёжности. Электрические станции. - 1996. - №8. - С. 79-81.
22. Липштейн Р.А., Шахнович М.И. Трансформаторное масло. - М.: Энергоиздат, 1983. - 273 с.
23. Липштейн Р.А., Глазунова Т.В., Довгопольный Е.Е. Шведские трансформаторные масла фирмы "Nynas" марок Nitro 11GX и Nitro 10 X // Электрические станции. - 1998. - №1. - С. 61-64.
24. Хабибулина Л.Р., Коваль А.В., Тутубалина В.П. Анализ методом газовой хроматографии газосодержания трансформаторного масла. // Известия ВУЗов. Проблемы энергетики. - 2002. - №11-12. - С. 100-103.
25. Сагдуллаев Д.И. «Очистка маслосодержащих стоков предприятий ж/д транспорта». Магистерская диссертация. 2008.
26. Гальперина И. "Основные процессы и аппараты химической технологии, М.: Химия, 1981, стр.612-636.
27. Чепулис.А. патент РФ № 2171711 2001.08.10 изобретение Способ отделения и/или очистки твердого, жидкого или газообразного субстрата от органических примесей (в соавторстве).
28. Романова О.Н. Исследование и разработка метода ультрафильтрации для очистки нефтесодержащих сточных вод/ Автореферат на соиск. уч. ст.к.т.н. – М:2007.