

Российская академия наук. Сибирское отделение
Государственная публичная научно-техническая библиотека
Новосибирский институт органической химии

Л.И. Кузубова , С.В. Морозов

ОЧИСТКА НЕФТЕСОДЕРЖАЩИХ СТОЧНЫХ ВОД

Аналитический обзор

Новосибирск, 1992

ББК Н761.220.4

Кузубова Л.И., Морозов С.В. Очистка нефтесодержащих сточных вод: Аналит. обзор / СО РАН. ГПНТБ, НИОХ. - Новосибирск, 1992. - 72 с.

Обзор посвящен актуальной проблеме - очистке нефтесодержащих сточных вод предприятий различных отраслей промышленности (машиностроительной, нефтехимической, автомобильной и т. п.), которые наносят огромный ущерб окружающей среде. На основе отечественной и зарубежной информации 1985-1990 гг. представлены данные по типичному составу нефтесодержащих стоков, отрицательному воздействию их на гидробионты, рассмотрены методы анализа нефтесодержащих стоков, а также методы очистки и примеры технологий, которые могут быть использованы на подобных предприятиях.

Обзор может представить интерес для научных работников, проектировщиков и специалистов, занимающихся проблемами окружающей среды, в том числе очистки промышленных сточных вод.

Отв. ред. д-р техн. наук Г.Р. Бочкарев

Обзор подготовлен к печати: к.п.н. А.Н. Лебедевой,
к.п.н. О.Л. Лаврик,
к.х.н. Н.М. Поповой
Н.И. Коноваловой

ВВЕДЕНИЕ

Сырая нефть, а также многочисленные продукты ее переработки, широко используемые в народном хозяйстве в качестве топлива, смазок, исходного сырья для нефтехимической промышленности и т.д., попадают в значительных количествах в атмосферные, промышленные и хозяйственно-бытовые сточные воды и вместе с ними поступают в открытые водоемы, почву, подземные водоносные горизонты, нарушая ход естественных биохимических процессов, вызывая гибель флоры и фауны озер, рек и морей, снижая плодородие почв. Таким образом нефтесодержащие сточные воды стали одним из глобальных загрязнителей окружающей среды.

Учитывая, что нефтеперерабатывающая промышленность является достаточно водоемкой, в этой отрасли постоянно совершенствуются системы водоиспользования и канализации для максимально возможного сокращения водопотребления и водоотведения. К настоящему времени в нашей стране и за рубежом оборотное водоснабжение некоторых нефтеперерабатывающих заводов достигает 99,3 - 99,8%, удельная норма водопотребления сокращена до 0,3 - 0,2 м³/т, вводятся заводы без сброса сточных вод в водоемы /1/.

Однако, несмотря на разработку и использование процессов безотходной технологии нефтеперерабатывающих производств, модернизацию средств добычи нефти, совершенствование процессов хранения и транспортировки нефтепродуктов, в целом уровень загрязнения водоемов и почв нефтепродуктами остается достаточно высоким.

Предотвращение сброса нефтепродуктов со сточными водами довольно сложная инженерная и научная задача. С одной стороны, это обусловлено большим многообразием химических соединений, объединенных общим понятием "нефтепродукты", а также наличием в стоках массы сопутствующих загрязнений. С другой - многочисленные предприятия хранения и транспортировки нефтепродуктов, средние и малые предприятия сельскохозяйственной, автотранспортной, бытовой и других отраслей промышленности, использующие нефть и нефтепродукты, располагают, как правило, примитивными очистными сооружениями, а порой их вообще не имеют.

Это приводит к неизбежному сбросу нефтесодержащих стоков в окружающую среду, ухудшая санитарно-гигиеническое состояние почвы, водного и воздушного бассейнов и соответственно влияя на растительный и животный мир.

Несмотря на то, что проблема очистки нефтесодержащих стоков существует не один десяток лет и ей посвящено значительное количество публикаций, она полностью практически так и не решена. Поэтому очистка нефтесодержащих сточных вод, особенно мелких и средних предприятий, дающих в сумме огромное количество стоков, трудно поддающихся обработке обычными способами, - актуальная задача.

В связи с этим в обзоре отечественной и зарубежной литературы в основном за последние пять лет представлены не только данные о способах очистки нефтесодержащих стоков, методах анализа и контроля очистки, но и приведен ряд примеров, внедренных или прошедших опытно-промышленное испытание, схем локальной очистки.

Авторы выражают благодарность за представленную информацию и критические замечания старшему научному сотруднику Института горного дела СО РАН Г.Л. Генцлеру.

I. СОСТАВ НЕФТЕСОДЕРЖАЩИХ СТОКОВ, ПДК В ВОДЕ ВОДОЕМОВ

Состав нефтесодержащих сточных вод характеризуется сложностью, большим разнообразием и зависит от вида, назначения, технологии производства.

Сама по себе нефть и ее производные - исключительно сложная смесь различных химических соединений, среди которых наиболее многочисленными являются углеводороды (50 - 98% от общего состава - см. табл. I /2/).

Т а б л и ц а I

Среднее содержание (%) основных классов углеводородов и их производных в нефти и бензине из различных месторождений /2/

| Компоненты | Сырая нефть | Бензин |
|--|-------------|---------|
| Алифатические или парафиновые (алканы) | 15-55 | 25-68 |
| Циклопарафиновые (циклоалканы, нафтены) | 30-50 | 5-24 |
| Ароматические (бензин и полинуклеарные соединения) | 5-20 | 7-55 |
| Асфальтовые соединения (асфальтены, гетероциклические вещества, содержащие кислород, серу, азот) | 2-15 | 0,1-0,5 |
| Олефины | 0 | 0-41 |

Состав нефтезагрязнений в сточных водах конкретных предприятий (нефтебазы, станции техобслуживания автомобилей и других предприятий) определяется главным образом товарными нефтепродуктами. Это автомобильное (бензины, лигроины, керосин, газойли, соляровые дистилляты), дизельное (смесь керосиновых и соляровых фракций крекинга нефти, каталитический газойль), котельное топливо (мазуты) и смазочные материалы. Кроме того, моторные топлива содержат антидетонационные присадки (до 2%) - тетраэтилсвинец или тетракарбонилжелезо.

Основная особенность нефтезагрязнений в стоках - меньшая плотность по сравнению с водой (бензин 0,7 - 0,76 г/см³, дизельное топливо 0,8 - 0,9, реактивное топливо 0,8 - 0,85, мазут 0,94 - 1 г/см³) и низкая растворимость в воде. Для мелких фракций нефти (бензинов) она не превышает 20-30 мг/л, для керосинов - 70-90 мг/л, а для тяжелых фракций - практически равна нулю /3/.

В сточных водах нефтепродукты по дисперсному составу могут быть в свободном, эмульгированном и растворенном состоянии*.

* В настоящее время действует методическое руководство Миннефтехимпрома СССР по определению нефтепродуктов в сточных водах /4/.

В основной массе нефтепродукты в стоках находятся в свободном (грубодисперсном) состоянии, образуя плавающую пленку или слой. Меньшая часть может оказаться в тонкодисперсном состоянии, образуя эмульсию "нефть в воде". Устойчивость эмульсии обусловлена поверхностным натяжением, кинетической устойчивостью частиц, небольшой их концентрацией. Стабилизаторами эмульсии могут быть механические примеси, покрывающие капельки нефти.

Существуют общепринятые показатели, которые не только представляют ориентировочный состав нефтесодержащих стоков (табл. 2), но позволяют судить о степени загрязненности стоков, и также выбирать наиболее эффективный способ очистки.

Объемы нефтесодержащих стоков зависят от мощности предприятий (например, станций техобслуживания автомобилей, машинотракторных станций, нефтебаз и т.д.). В табл. 3 на примере нефтебаз приведены нормы стоков, которые включают: отстойные воды (мытьё бочек из-под нефтепродуктов, площадей производств, сливо-наливных эстакад, загрязненный конденсат от пароподогревательных установок) и воду от оборудования (уплотнения сальников, охлаждение подшипников нефтяных насосов). Кроме того, в стоки включаются балластные воды в связи с перевозкой нефти и нефтепродуктов (цистернами, танкерами), льяльные воды (воды осадочной части судна) и подсланевые (стоки машинного отделения).

Объемы стоков могут быть показаны на другом примере - типовых спецавтоцентрах ВА-За (САЦ), рассчитанных на обслуживание 11000 автомобилей в год. Такие центры имеют неполную оборотную систему водоснабжения и потребляют 948 м³/сут. пресной воды, из них 494 м³/сут. из городского водопровода и 454 м³/сут. оборотной. В технологических процессах безвозвратно теряется 36 м³/сут. На очистные сооружения поступает 912 м³/сут., а в городскую канализацию сбрасывается 458 м³/сут. воды /5/.

Подобные предприятия, использующие нефть и нефтепродукты, образуют суммарно значительное трудноучитываемое количество неочищенных нефтесодержащих стоков. В чем же заключается опасность таких стоков?

Сброс неочищенных нефтесодержащих стоков в водоемы опасен не только тем, что, несмотря на многократное разбавление, делает воду непригодной для бытового использования, но и тем, что рыба с ее кормовыми объектами (планктоном и бентосом) испытывает сильное токсическое действие нефтепродуктов.

Т а б л и ц а 2

Характеристика состава сточных вод нефтебаз /3/

| Загрязнители | Содержание, мг/л |
|--------------------------------|------------------|
| Нефтепродукты, в том числе: | 400 - 15000 |
| капельные (взвешенные) | 350 - 14700 |
| эмульгированные | 50 - 300 |
| растворенные | 5 - 20 |
| Сухой остаток | 600 - 850 |
| Прокаленный сухой остаток | 300 - 600 |
| Тетраэтилсвинец | 1 - 2 |
| БПК ₅ | 140 - 700 |
| Активная реакция (рН) | 7,2 - 7,8 |

Укрупненные нормы производственного водоотведения на предприятиях Госкомнефтепродукта СССР /3/

| Предприятия | Годовой грузооборот нефтепродуктов, тыс. т. | Система водоснабжения | Среднегодовой объем производства сточных вод, м ³ на 1000 т грузооборота | |
|---|---|------------------------|---|--------|
| Перевалочные базы | До 100 | Прямоточная | 49 | |
| | 100 - 500 | | 49 - 62 | |
| | 500 - 1000 | | 69 - 198 | |
| | 1000 - 5000 | | 198 - 102 | |
| | 5000 - 10000 | | 102 - 88 | |
| Распределительные нефтебазы | До 30 | Прямоточная | 27 | |
| | 30 - 60 | | 27 - 52 | |
| | 60 - 100 | | 52 - 68 | |
| | 100 - 300 и более | | 68 - 54 | |
| Перекачивающие станции магистральных нефтепродуктопроводов: | а) головные | Прямоточная и обратная | 7 | |
| | | | До 1000 | 11 - 6 |
| | | | 1000 - 5000 | 7 - 5 |
| | б) промежуточные | | До 1000 | 4 |
| | | | 1000 - 5000 | 4 - 3 |
| | | | 5000 - 10000 | 3 - 2 |
| | в) наливные | | До 3000 | 5 |
| | | | Более 10000 | 4 |

Я.М. Грушко отмечает /6/, что "для обоснования ПДК для водоемов каждого в отдельности и комплекса разных компонентов вредных веществ при сбросе в канализацию и водоемы нужно тщательное гигиеническое и токсикологическое исследование. Должны быть изучены следующие факторы: а) влияние на очистные сооружения канализации; б) влияние на органолептические свойства воды; в) влияние на вкус и запах мяса рыб как в сыром виде, так и в вареном; г) влияние на организм теплокровных животных, пользующихся питьевой водой (токсическое, канцерогенное, мутагенное, тератогенное, аллергенное); д) влияние на жизнедеятельность рыб и мелких водных организмов, участвующих в процессе самоочищения водоемов и обеспечивающих ее нормальный санитарный режим; е) опасность аккумуляции вредных веществ тканями рыб, используемых в пищу; ж) возможность аккумуляции вредных веществ донными осадками и токсического действия на бентосные организмы - кормовые ресурсы рыб; з) влияние на физико-химические и бактериологические свойства воды и другие показатели, в т.ч. возможность использования воды водоемов для орошения огородов, а рыбных запасов для пищевой промышленности".

В табл. 4 приведены некоторые данные о действии нефти и нефтепродуктов на органолептические свойства воды и организм животных.

Тетраэтилсвинец, попадающий в сточные воды вместе с нефтепродуктами, ввиду высокой токсичности наиболее опасен. В воде он нерастворим, хорошо растворяется в углеводородах, спиртах, эфире, ацетоне. При хранении этилированного бензина до 15% тетраэтилсвинца может выпасть в осадок на дно резервуара, при мытье которого в дальнейшем все количество осадочного тетраэтилсвинца переходит в сточные воды.

**Пороговые концентрации нефти и нефтепродуктов в воде
водоемов /7/**

| Вещество | Пороговые концентрации (мг/л), влияющие на: | | | ПДК в воде водоемов водопользования, мг/л | |
|---------------------------|--|--------------------------------|----------------------|---|-------------------------|
| | органолеп- тические свойства воды | санитарный режим водоема | организм животных | хозяйствен- но-питьевого и культурно- бытового | рыбохозяйс- твенного |
| Нефть много- сернистая | 0,1 | 3 | - | 0,1* | 0,05** |
| Нефть прочая | 0,3 | 3 | 300 | 0,3 | То же |
| Мазут | 0,3 | 3 | - | 0,3 | - " - |
| Бензин | 0,1 | - | - | 0,1 | - " - |
| Керосин | 0,1 | - | - | 0,1 | - " - |
| Бензол | 5,0 | 25 | 0,5 | 0,5*** | 0,5*** |
| Толуол | 0,5 | 25 | 200 | 0,5* | 0,5* |
| Ксилол | 0,05 | 1 | 0,1 | 0,05* | 0,05* |
| Стирол | 0,14 | 10 | 1000 | 0,1 | 0,1 |
| Нафтеновые кислоты | 0,3 | 100 | 200 | 0,3* | - |
| Этилен | 0,5 | 10 | 1,5 | 0,5* | - |
| Пропилен | 0,5 | 10 | 1,5 | 0,5 | - |
| Тетраэтил- свинец | | | | Отсутствие | |

* Нормируется по органолептическому признаку вредного воздействия.

** Нефть и нефтепродукты в растворенном и эмульгированном состоянии.

*** Нормируется по санитарно-токсикологическому признаку вредного воздействия.

Как видно из табл. 4, нефтепродукты в воде в большей степени влияют на органолептические показатели воды. Результаты исследований, приведенные в /3/, показывают, что в воде, загрязненной нефтью и нефтепродуктами, мясо рыб приобретает привкус нефти при 0,5 мг/л через сутки, 0,2 мг/л - 3 суток, 0,1 мг/л через 10 суток.

Следует отметить, что рыбы по сравнению с человеком и теплокровными животными более чувствительны к поступлению в организм токсических веществ, так как для ассимиляции необходимого количества кислорода из внешней среды рыбы вынуждены пропускать через жабры и вводить в организм больше токсического вещества, чем человек и теплокровные животные пропускают через легкие /6/.

В водоемах нашей страны содержание токсических веществ лимитируется "Правилами охраны поверхностных вод от загрязнения сточными водами" /8/, причем к водоемам санитарно-бытового водопользования предъявляются довольно высокие требования, так как на станциях водоподготовки из сырой воды не извлекаются токсические и дурнопахнущие вещества.

По данным /8/, допустимая концентрация вредных веществ в водоемах не должна превышать 1/10 концентрации, переносимой испытываемыми водными организмами за 48 ч пребывания в воде.

Нефтезагрязнения сточных вод влияют не только на поверхностные воды водоемов. С поверхности земли при непосредственной инфильтрации сточных вод нефтепродукты могут поступать и в водоносный слой подземных вод, ухудшая их состав и физические свойства. В связи с этим в подземных водах обнаруживаются ароматические углеводороды, нефтепродукты, фенолы и другие токсиканты.

В.С. Яковлев /7/ подчеркивает, что борьба с нефтяными загрязнениями, попавшими в водоносный слой, является сложной и дорогостоящей задачей, практически часто трудно реализуемой. При значительном накоплении в пласте загрязняющих веществ и малой их десорбируемости, а также при низких фильтрационных свойствах пород для полного извлечения загрязнений из пород и подземных вод нужны десятки лет. Грунтовые воды, не имеющие водоупорной кровли, менее защищены, чем глубокие подземные воды и воспринимают основную часть загрязнений, поступающих с поверхности. В горизонты грунтовых вод поверхностные стоки обычно проникают за сравнительно короткое время, не превышающее десятков суток или нескольких месяцев, а процессы самоочищения, аналогичные протекающим в поверхностных водах с помощью кислорода, света, микроорганизмов, повышенной температуры, имеют иной характер, заключающийся, в основном, в сорбции токсиканта и физико-химическом взаимодействии его с вмещающей породой.

Для охраны поверхностных и подземных вод необходим комплекс мер, включающий не только снижение на предприятиях используемого водопотока, но и применение эффективных способов очистки стоков, сопровождаемое необходимым контролем состава сбрасываемых стоков, как это рекомендует ВОЗ /9/, несмотря на то, что контролируемые стандарты на выпуски в водоем довольно трудно установить из-за многих источников загрязнения водоемов и особенностей разбавления стоков в них.

Тем не менее существуют ПДК вредных веществ в водоемах и контроль качества воды водоемов ниже сброса стоков и выше на расстоянии 1 км от ближайшего населенного пункта; при сбросе в черте города требования к составу и свойствам воды должны относиться к самим сточным водам без учета разбавления и самоочищения /6, 10/.

2. АНАЛИЗ НЕФТЕПРОДУКТОВ В СТОЧНЫХ ВОДАХ*

Качественное и количественное определение состава загрязнений в стоках необходимо не только для выбора технологии их очистки, но и для соблюдения норм сброса очищенных сточных вод в водоемы. Напомним, что существующие нормы предельно допустимой концентрации нефтепродуктов в воде водоемов установлены для многосернистой нефти 0,1 мг/л, для прочих видов нефти 0,3 мг/л, для бензина 0,1 мг/л, для керосина окисленного, технического, тракторного (ГОСТ 1843 - 52) 0,01 мг/л, осветительного (ГОСТ 24753 - 68) 0,05 мг/л, сульфитированного 0,1 мг/л. Лимитирующий показатель вредности всех нефтепродуктов органолептический /6,12,13/.

В связи с тем, что нефть и нефтепродукты являются чрезвычайно сложной, непостоянной по составу смесью веществ - низко- и высокомолекулярных, предельных, непредельных, алифатических, нафтеновых, ароматических углеводородов, кислород-, серо- и азотсодержащих соединений, асфальтенов и других соединений - "нефтепродуктами" при анализе вод принято считать сумму неполярных и малополярных углеводородов - алифатических, алициклических, ароматических, составляющих основную часть нефти и растворимых в гексане /14/. В соответствии с этим методы определения нефтепродуктов в сточных водах должны включать концентрирование и выделение нефтепродуктов, отделение углеводородной части от посторонних веществ и количественный анализ выделенных веществ.

Имеется значительное количество специализированной литературы по методам отбора проб и аналитическим методам определения нефтепродуктов в воде (см., например, /12-18/). В **табл. 5** представлены наиболее широко используемые методы, применяемые в СССР и за рубежом в основном для рутинного анализа.

В нашей стране в зависимости от оснащенности санитарных лабораторий для определения нефтепродуктов в стоках используют гравиметрический метод, ИК- и УФ-спектрофотометрический, а также газохроматографический, дающие, как отмечено в /13/, "при правильном соблюдении всех условий одинаково точные результаты и принятые в качестве арбитражных".

Наряду с вышеуказанными могут быть использованы и другие, более современные, высокоинформативные методы: ГХ и масс-спектрометрия (ГХ-МС), метод высокоэффективной газовой хроматографии (ВЭЖХ) и др. (см. /16, 19-21/ и ссылки оттуда). И тем не менее, при выборе метода количественного определения нефтепродуктов в сточной воде основными требованиями являются чувствительность и возможность широкого применения на практике.

Для определения на уровне ПДК применяют гравиметрический, спектрофотометрические (в ИК- и УФ областях спектра), люминесцентные и газохроматографические методы. Газохроматографические методы целесообразны для определения качественного и количественного состава нефтепродуктов, но их чувствительность в значительной степени зависит от типа прибора. При определении суммарного содержания, что предусмотрено гигиеническими нормативами, более удобны гравиметрический и оптические методы, обладающие достаточной чувствительностью и экспрессностью.

* См. также работу /11/.

Т а б л и ц а 5

Методы определения нефтепродуктов в сточных водах /7,17,22,23/

| Метод | Экстрагент для выделения нефтепродуктов | Способ отделения от мешающих веществ | Чувствительность метода, мг/л |
|---------------------------|--|--------------------------------------|-------------------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| Гравиметрический | Диэтиловый эфир | - | 1,0 |
| | Бензол | - | 1,0 |
| | н-Гексан | - | 1,0 |
| | н-Гептан | - | 1,0 |
| | Четыреххлористый углерод | ТСХ* (кизельгур) | 0,2 |
| | Хлороформ | КХ | 1,0 |
| Пикнометрический | Четыреххлористый углерод | - | 20,0 |
| | - " - | - | 10,0 |
| | - " - | - | 0,3 |
| Рефрактометрический | Монобромнафталин | КХ | 10,0 |
| Нефелометрический | Диэтиловый эфир | - | 1,0 |
| | Хлороформ | ТСХ | 0,3 |
| Колориметрический | Четыреххлористый углерод | - | 1,0 |
| | Тетрахлорэтилен | - | 1 - 1,5 |
| | Диэтиловый эфир | - | 1,35 |
| Люминесцентный | Хлороформ | ТСХ. | 0,02 |
| УФ-спектрофотометрический | Четыреххлористый углерод | - | 0,1 |
| | Диэтиловый эфир: изооктан = 1:1 | - | 0,1 |
| | Октан, изооктан | - | 2,5 |
| | Хлороформ | КХ | - |
| | Бензол | ТСХ | - |
| ИК-спектрофотометрический | Четыреххлористый углерод | - | 0,01 |
| | Хлороформ (после сорбции на активном угле) | КХ | 0,1 |

| 1 | 2 | 3 | 4 |
|------------------------|--------------------------|----|-----|
| Газохроматографический | Диэтиловый эфир | - | 1,0 |
| | Четыреххлористый углерод | КХ | 0,1 |

* ТСХ - тонкослойная хроматография;

** КХ - колоночная хроматография

Как отмечено в /7,13,24/, наиболее универсален метод инфракрасной спектроскопии, учитывающий алифатические и нафтеновые углеводороды, содержание которых в нефти достигает 70 - 90%.

Нефтепродукты для анализа выделяют из воды экстракцией различными неполярными растворителями - гексаном, пентаном, петролейным эфиром, четыреххлористым углеродом и др. В кислой среде эффективность экстракции нефтепродуктов выше, но при этом в экстракте отмечается повышенное содержание полярных соединений. Поэтому экстракцию лучше проводить в щелочной среде или после экстракции в кислой среде частично удалить полярные соединения повторной экстракцией в щелочной среде /24/.

Наибольшую степень извлечения дает н-гексан, близкий по своей природе к углеводородам нефти, однако при анализе вод, содержащих значительное количество взвешенных частиц, он не полностью извлекает углеводороды в результате их сорбции на взвеси и обволакивания окисленными, нерастворимыми в гексане гетеропримесными соединениями типа смол, асфальтенов /17/.

Наиболее практичным и универсальным растворителем является четыреххлористый углерод, обладающий высокой плотностью (1,595 мг/мл) и малой растворимостью в воде (0,8 г/л). Он хорошо извлекает из любых вод как растворимые, так и сорбированные углеводороды, захватывая сравнительно немного других органических веществ. Если приходится применять для экстракции хлороформ, то после его отгонки остаток растворяют в неполярном растворителе.

Отделение нефтепродуктов от других органических соединений проводят с помощью хроматографических методов, используя следующие химические сорбенты: оксид алюминия II степени активности, силикагель, флоризил (силикат магния, специально подготовленный для этой цели). При этом метод тонкослойной хроматографии, не учитывающий летучие компоненты нефтезагрязнений в стоках, рекомендуют применять при анализе низких концентраций нефтепродуктов. Так, используя в качестве сорбента окись алюминия, а в качестве элюента - смесь растворителей (гексан, четыреххлористый углерод, ледяная уксусная кислота), можно эффективно и достаточно быстро разделить углеводороды (отдельно ПАУ), смолы и асфальтены /25/. Таким образом, метод тонкослойной хроматографии при высокой чувствительности и за достаточно короткое время дает возможность получения дополнительной информации о степени загрязнения воды.

Особенности концентрирования отдельных компонентов нефтепродуктов (летучих и нелетучих, включая полициклические углеводороды, смолы, асфальтены) рассмотрены в работе /12/, а табл. 6 дает представление о методах их анализа.

Подробное описание методов анализа, указанных в табл. 6 можно найти в /7,13,15,23,26-29/.

Методы определения летучих и нелетучих углеводородов,
полициклических углеводородов, смол, асфальтенов /25/

| Компонент | Метод | Диапазон концентрации, мг/дм ³ |
|------------------------------|--|---|
| Нелетучие углеводороды | Люминесцентный | 0,05-1,00 |
| | УФ-спектрофотометрический | 0,10-0,80 |
| | ИК-спектрофотометрический | 0,08-0,30 |
| | Комбинированный* | 0,10-0,80 |
| Летучие углеводороды | Бесстандартный по органическому углероду** | 0,02-0,10 |
| | ИК-спектрофотометрический | 0,10 - 0,20 |
| Полициклические углеводороды | Люминесцентный | $6 \cdot 10^{-5}$ - $8 \cdot 10^{-5}$ |
| | УФ-спектрофотометрический | $6 \cdot 10^{-5}$ - $8 \cdot 10^{-5}$ |
| 3,4-Бензпирен | Низкотемпературная люминесценция | $6 \cdot 10^{-5}$ - $1 \cdot 10^{-4}$ |
| Смолы, Асфальтены | Люминесцентный | 0,01-0,16 |
| | | 0,01-0,10 |

* Комбинированный метод основан на измерении абсорбции в ИК и УФ диапазонах и расчете общего содержания углеводородных соединений.

** Бесстандартный метод предложен вместо гравиметрического в качестве прямого арбитражного и основан на пиролизическом сжигании предварительно отделенных углеводородов и их определении по содержанию органического углерода на оптико-акустическом газоанализаторе.

Концентрирование л е т у ч и х углеводородов можно проводить отдувкой их из пробы воздухом с последующей сорбцией на активном угле или экстракцией н-пентаном (для извлечения углеводородов с $T_{кип.}$ до 100°C) и четыреххлористым углеродом (с $T_{кип.}$ выше 100°C), последующее детектирование - методами ИК и ГЖХ /18,21,25,30-31/.

Н е л е т у ч и е углеводороды (сырая нефть, моторное топливо, смазочные масла) - наиболее распространенные загрязнители сточных вод. Концентрирование их может быть выполнено экстракцией органическими растворителями, сорбцией на активном угле, полисорбе и т.д. Анализ может быть выполнен любым из представленных в табл. 6 методов /18,32-37/.

А р о м а т и ч е с к и е углеводороды, смолы и а с ф а л ь т е н ы в основном выделяют из проб и концентрируют, используя метод экстракции /7,15,25 и др./

Я.И. Коренман и Н.И. Сельманшук /18/ считают, что среди разнообразия используемых методов концентрирования широко распространенным и, по-видимому, наиболее перспективным методом является э к с т р а к ц и я, которую кроме того при детектировании нефтепродуктов удобно сочетать с фотометрией и газовой хроматографией. Авторы обзора /32/, подтверждая данный вывод, дополняют его тем, что для выделения, очистки и анализа отдельных компонентов может быть успешно использован метод ВЭЖХ, а для группового анализа углеводородов - метод ГЖХ в сочетании с масс-спектрометрией (см. также /19,38/).

Следует отметить, что приборы, используемые при данном анализе, являются довольно дорогостоящими и в нашей стране доступны в основном для исследовательских лабораторий.

Рассматривая состояние и перспективы развития методов аналитического контроля сточных вод нефтеперерабатывающих предприятий, А.И. Сумская и В.И. Амирханова /39/ отмечают, что система контроля качества сточных вод требует постоянного развития и идет сейчас по трем направлениям:

- аттестация и совершенствование существующих методов;
- разработка экспресс-методов;
- развитие высокоинформативных методов.

Так, если экспресс-методы, применяемые при залповых сбросах, имеют низкие чувствительность и точность, то наиболее жесткие требования предъявляются к ходовым методам анализа. Это высокая чувствительность метода, надежность, возможность автоматизации. Авторы /39/ считают, что многие существующие методы не соответствуют предъявляемым требованиям, хотя имеется немало разработок, в том числе и по автоматизации контроля состава загрязнений сточных вод (например, /40-45/).

В заключение отметим, что самыми перспективными являются методы с использованием современной аналитической аппаратуры (ГХ, ИК-, УФ-, масс-спектрометров и др.). Это дорогостоящие методы анализа, но с помощью указанных приборов можно получить максимум информации.

3. СПОСОБЫ ОЧИСТКИ НЕФТЕСОДЕРЖАЩИХ СТОКОВ

При выборе технологии очистки конкретного стока определяющими факторами являются: расход стока, исходная концентрация нефтепродуктов и сопутствующих загрязнений, требования к качеству очищенной воды по всем нормируемым загрязнителям. Следует отметить, что способы очистки нефтесодержащих стоков и их эффективность во многом зависят от методов транспортирования стоков от места образования до площадки очистных сооружений, т.к. в воде происходят изменения, существенно ухудшающие и усложняющие процессы очистки. Значение этого вопроса рассмотрено в работе /45/, а в данном обзоре приведены технические решения обработки сточных вод, прошедших стадию транспортирования.

Таким образом, в зависимости от требований к качеству очищенной воды, а также целого ряда технико-экономических показателей выбирается технологическая схема очистки, основой которой составляет механическая обработка. При этом в зависимости от конкретных условий используются гравитационные устройства разнообразных конструкций /46-52/, а с целью повышения эффекта очистки может быть осуществлена предварительная /53-55/ или последующая /56/ обработка стоков.

Кроме отстаивания с использованием реагентов (коагулянтов, флокулянтов, их комбинации) или без них технология очистки может включать фильтрование, флотацию, сорбцию, центрифугирование, хлорирование или озонирование /3, 57/. Краткая характеристика методов очистки нефтесодержащих стоков в соответствии с /57-59/ приведена в **табл. 7**.

3.1. Механическая очистка

Методы механической очистки, основанные на гравитационном разделении материалов, позволяют извлекать из сточных вод нефтепродукты, находящиеся в грубодисперсном (капельном) состоянии. Поэтому методы механической очистки применяются лишь совместно с другими, более тонкими.

Используемые для механической очистки стоков решетки, песколовки, нефтеловушки, отстойники и другие, как правило, задерживают основную массу сопутствующих загрязнений минерального происхождения (песок, земля и т.д.), защищая от износа и забивания последующие устройства и сооружения.

Часть нефтепродуктов всплывает в виде пленки на поверхности воды, часть, покрывая грубодисперсные примеси, опускается на дно.

При механической очистке нефтесодержащих стоков наибольшее распространение получили песколовки, масло-, бензоуловители, нефтеловушки, отстойники, а также решетки, сетки, коалесцирующие вращающиеся диски, гидроциклоны и фильтры /1,3,5,7,50-52,60-72/.

Песколовки, с помощью которых удаляются механические грубодисперсные примеси, а также часть нефтепродуктов, в технологических схемах очистки располагаются между решетками и первичными отстойниками или нефтеловушками, обеспечивая их нормальную работу.

**Классификация способов очистки нефтесодержащих вод и
достигаемая эффективность**

| Способы очистки | Допустимая начальная концентрация нефтепродуктов в стоках, мг/л | Достигаемая глубина очистки, мг/л | Примечание |
|---|---|---|---|
| Механический (отстаивание) | Более 1000 | 40-1000 | Не очищает от эмульги- рованных продуктов |
| Физико-химические: | | | |
| флотация | 200 | 20-60 | Степень очистки зависит от флотации |
| коалесценция | 100 | 10-15 | Частично очищает от эмульгированных продуктов |
| адсорбция | 100 | 1-3 | Очищает от эмульгиро- ванных нефтепродуктов (после предварительной очистки) |
| химический | 50 | 1-10 | Применяется в сочетании с фильтрацией или отстаиванием |
| Биохимический (с помощью аэро- бных микроорга- низмов) | 100 | 1-10 | Обязательно предваритель- ное отстаивание, очи- щает от эмульгирован- ных нефтепродуктов |

Конструктивно песколовки в зависимости от направления движения сточной воды подразделяются на горизонтальные и вертикальные. Они применяются при расходе сточных вод более 100 м³/ч. При меньшем расходе очищаемых вод используют щелевые песколовки, эффективность которых ниже.

Горизонтальные и вертикальные песколовки задерживают 15-20% минеральных примесей из стоков.

Удаление осадка из песколовки (кроме щелевой) производится гидроэлеватором.

Нефтеловушки служат для улавливания из стоков основной массы нефтепродуктов (до 90-95%).

По конструктивному исполнению нефтеловушки могут быть горизонтальными, вертикальными, радиальными с дополнительными устройствами, позволяющими эффективно удалять как плавающие нефтепродукты с поверхности воды, так и осадок (/5/ и ссылки оттуда).

Наибольшее распространение, например, на нефтебазах, получили горизонтальные нефтеловушки.

Степень очистки сточных вод нефтепродуктов в горизонтальных ловушках составляет 60-70%. Для повышения эффективности работы нефтеловушек применяют тонкослойное отстаивание, когда в отстойной зоне располагают под углом 45-50° пакеты пластин с зазором 20-100 мм. За счет уменьшения пути движения частиц нефтепродуктов сокращается время отстаивания.

При использовании многоярусных нефтеловушек степень очистки можно повысить до 98% (рис. 1).

В работе /73/ отмечено, что в нашей стране все тонкослойные отстойники - нефтеловушки построены кустарным и полукустарным способом и имеют целый ряд серьезных недостатков, значительно уменьшающих их эффективность. В настоящее время имеется значительное количество отечественных и зарубежных патентов на конструкции и узлы тонкослойных отстойников, которые могут быть рекомендованы для промышленного применения. Анализ их дан в работе /73/.

Остаточное содержание тонкодисперсных нефтепродуктов в стоках после отстаивания составляет 10 - 30 мг/л /7/.

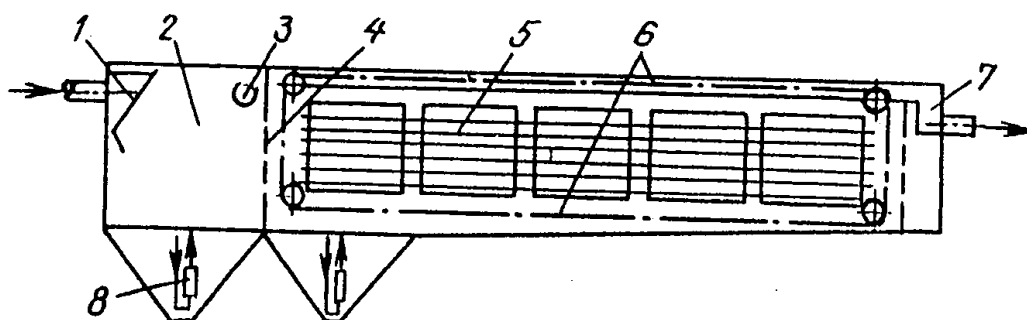


Рис. 1. Многоярусная нефтеловушка конструкции ВОДГЕО /73/:

1 - водоотражательный щит; 2 - зона грубой очистки; 3 - маслосборная труба; 4 - распределительное устройство; 5 - тонкослойные блоки; 6 - скребковый транспортер; 7 - водосборный лоток; 8 - гидрозелеваторы

Гидроциклоны для очистки сточных вод широко используются во многих технологических схемах. Очищаемая вода, поступающая в гидроциклон через тангенциальный ввод, получает вращательное движение. Под действием возникающей при этом центробежной силы, превосходящей силу тяжести в сотни и тысячи раз, частицы примесей отбрасываются во внешний нисходящий поток, который движется по спирали к нижнему разгрузочному отверстию (рис. 2 /74/). Движение потока по спирали позволяет полнее использовать объем аппарата, поэтому гидроциклоны всегда меньше по объему по сравнению с отстойниками. Гидроциклоны бывают напорные, открытые и многоярусные /7,60,75/.

Использование гидроциклонов в качестве первой ступени, например, для очистки сточных вод автохозяйств может значительно повысить компактность всей очистной схемы и облегчить ее эксплуатацию.

Фильтры. В ряде случаев фильтрование является единственным приемлемым способом очистки. Фильтры бывают напорные и безнапорные, медленные (0,5 м/ч), скоростные (2-15 м/ч), сверхскоростные (25 м/ч); скоростные фильтры бывают одно- и многослойные. Пример фильтра приведен на рис. 3.

В качестве фильтрующего материала применяют кварцевый песок, керамзит, графит, кокс, полимерные материалы (пенополистирол, пенополиуретан, синпон и др.), а также сетки, нетканые материалы на основе синтетических волокон и т.д. При регенерации синтетических фильтрующих материалов удаляется до 95% адсорбированных нефтепродуктов. Экономическая целесообразность фильтрования определяется продолжительностью работы фильтра между промывками, поэтому, как правило, фильтрование применяют после предварительной механической очистки.

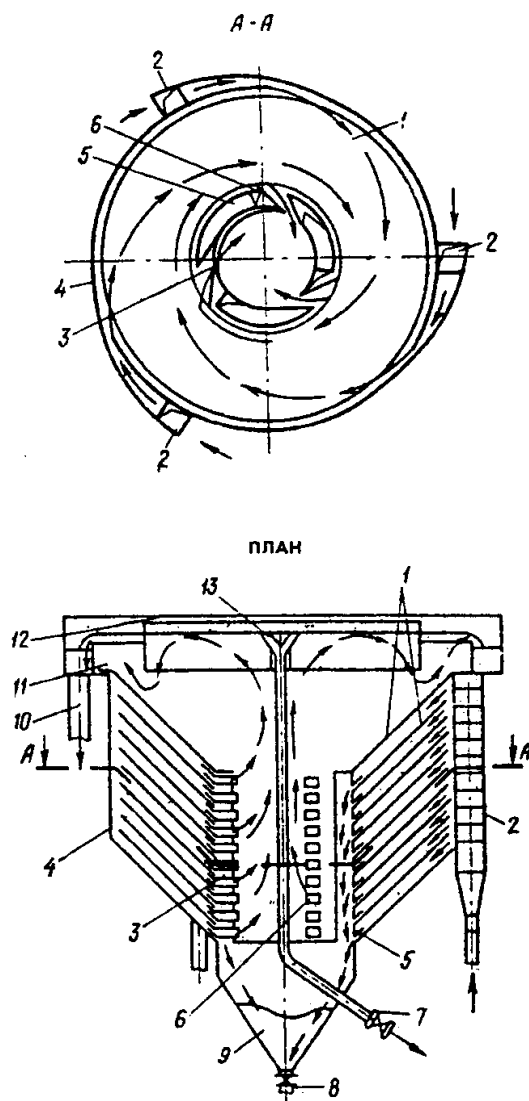


Рис. 2. Многоярусный низконапорный гидроциклон /74/:

1 - конические диафрагмы; 2 - впускные камеры; 3 - насадки для отвода воды; 4 - корпус; 5 - шламоприемные щели; 6 - окна для отвода масел; 7 - трубопровод для отвода масел; 8 - трубопровод для отвода шлама; 9 - бункер для шлама; 10 - трубопровод для отвода осветленной воды; 11 - водосливная стенка; 12 - маслоудерживающий щит; 13 - воронка для отвода масел

Некоторые из многочисленных примеров постоянного совершенствования фильтрующих загрузок и конструкций фильтров приведены в /56,76-89/.

3.2. Физико-химические методы очистки сточных вод

Физико-химическая обработка применяется для дополнительной очистки сточных вод, прошедших нефтеловушки и содержащих эмульгированные и растворенные нефтепродукты. Выделение их седиментационными методами возможно после укрупнения частиц нефтезагрязнений с помощью коагуляции и флокуляции или других методов. Широкое применение нашли флотация и сорбция. Кроме того, в различных схемах очистки нефтесодержащих стоков используют ионный обмен, ультрафильтрацию, обратный осмос, экстракцию и другие методы.

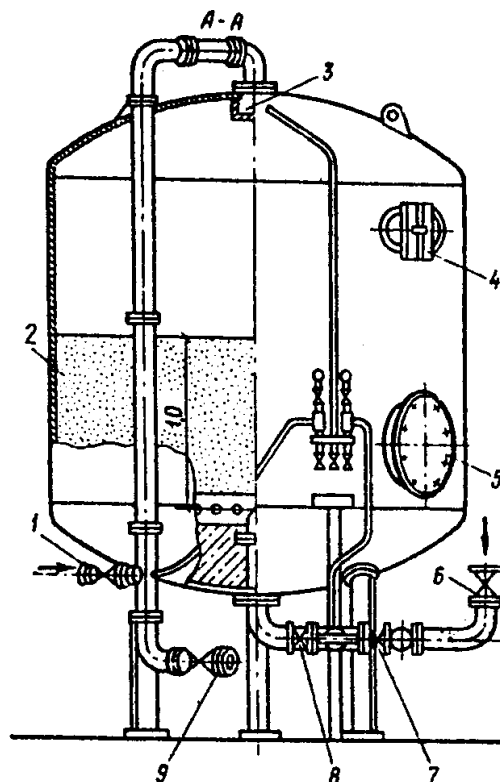


Рис. 3. Напорный вертикальный фильтр с зернистой загрузкой:

1 - трубопровод для подачи воды на очистку; 2 - слой зернистого фильтрующего материала; 3 - верхнее распределительное устройство; 4 - контрольный эллиптический лаз; 5 - круглый лаз; 6 - трубопровод для подачи промывной воды; 7 - трубопровод для отвода первого фильтрата; 8 - то же, очищенной воды; 9 - то же, промывной воды; 10 - трубопровод сжатого воздуха; 11 - штуцер для гидравлической выгрузки и загрузки фильтрующего материала

3.2.1. Коагуляция

После механической очистки оставшиеся в воде частицы нефтепродуктов (менее 10 мкм), образуют эмульсионную систему, устойчивость которой определяется степенью дисперсности, поверхностными и электрокинетическими свойствами частиц.

Устойчивость этой системы может быть нарушена с помощью гетеро- (введением солей) или электрокоагуляции (с помощью электролитов).

При гетерокоагуляции в сточные воды добавляют осаждающие или эмульгирующие вещества, способные образовывать мелкокристаллические или аморфные структуры, малорастворимые в воде.

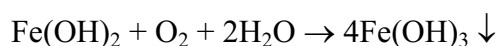
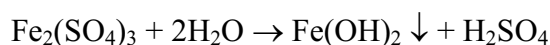
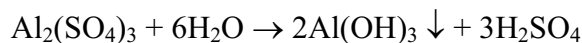
В качестве коагулянтов используют (/5/ и ссылки отсюда, /90-96/) известь в чистом виде и в смеси с углекислым газом, с солями хлорного и сернокислого железа и алюминия, с фосфатами, соединения хрома или кальция с глиной, серной кислотой или сульфатом меди, триполифосфат натрия с гидроокисью натрия, хлоризоциануровую кислоту или ее соли, алюминат натрия и т.д.

В нашей стране при очистке производственных сточных вод чаще всего применяются: сульфат алюминия (глинозем) (плотность 1,62 т/м³; насыпная масса 1,05 - 1,1 т/м³; растворимость в воде при 20°C 362 г/л); сульфат двухвалентного железа (железный купорос) (плотность 3 т/м³, насыпная масса 1,9 т/м³, растворимость в воде при 20°C 265 г/л). Дозы коагулянтов в каждом конкретном случае устанавливаются экспериментальным путем /1,3/.

При введении минеральных коагулянтов в воду происходят следующие процессы:

- снижение агрегативной устойчивости дисперсной системы под действием электролита (введенной соли);
- сорбция ионов на поверхности частиц;
- образование в результате химической реакции нового малорастворимого соединения являющегося центром образования хлопьевидных структур, включающих частицы эмульсионной (коллоидной) системы.

При гидролизе солей алюминия и железа в воде образуются малорастворимые гидроокиси, и этот процесс является основным, определяющим кинетику и эффективность очистки воды коагуляцией



Проведение процесса при оптимальных значениях pH способствует уменьшению расходов коагулянтов.

В работе /5/ отмечены следующие преимущества очистки сточных вод коагуляцией: простота необходимого оборудования и аппаратуры, невысокая стоимость монтажа очистного оборудования; возможность легко и просто увеличивать или уменьшать количество добавляемых реагентов позволяет применять коагуляцию при значительных колебаниях количества и качества сточных вод; возможность прерывать процесс в случае отсутствия сточных вод и возобновлять его при поступлении стоков вновь, при этом перерывы не влияют на протекание процесса.

Недостатки указаны в работе /1/: сравнительно большие дозы, а в связи с этим и расход минеральных коагулянтов; образование значительных объемов осадков большой влажности, трудноподдающихся обезвоживанию; повышенное содержание ионов SO_4^{2-} и Cl^- в очищенной воде, приводящее к коррозии оборотных систем водоснабжения при повторном использовании очищенных стоков.

Для ускорения процессов хлопьеобразования при коагуляции, увеличения скорости осаждения хлопьев и повышения качества очистки воды применяют ф л о к у л я ц и ю с помощью специальных флокулянтов органического и неорганического происхождения. При растворении в воде одни из них диссоциируют на ионы, другие нет. С этой точки зрения флокулянты делятся на группы /3/:

1. Неионогенные (крахмал, поливиниловый спирт, полиакрилонитрил и др.);
2. Анионные (активная кремниевая кислота, полиакрилат натрия, лигносульфонаты и др.);
3. Катионные (полиэтиленамин, четвертичные аммониевые соли на основе полистирола и поливинилтолуола: ВА-2, ВА-3, ВА-102 и др.);
4. Амфотерные, т.е. содержащие одновременно анионные и катионные группы (полиакриламид, белки и др.) (см. также примеры в /1,5,97-102/).

Как отмечено в работе /3/, скорость и эффективность процесса флокуляции зависят от состава сточных вод, температуры, интенсивности перемешивания и последовательности введения коагулянтов и флокулянтов, дозы которых принимаются в пределах $0,1 - 10 \text{ г/м}^3$.

Технология подготовки и использования реагентов является общепринятой в водоподготовке.

Хлопьевидный осадок выделяют отстаиванием, фильтрованием и напорной флотацией /91,103-118/. Следует отметить, что наряду с оптимизацией параметров, влияющих на процесс гетерокоагуляции (перемешивание, температура, магнитные и электрические поля и т.д.) постоянно идет поиск новых эффективных реагентов. Например, в /119/ отмечено, что

производство флокулянтов в ФРГ в 1988 г. составило ~ 150 тыс. т. В настоящее время производится более 1500 полимерных флокулянтов различного назначения и разрабатываются новые виды.

Электрокоагуляция позволяет удалять растворенные и взвешенные примеси органического и неорганического происхождения электролизом сточных вод с использованием растворимых (железных или алюминиевых) электродов-анодов /3,5,120-126/ (рис. 4 /41/).

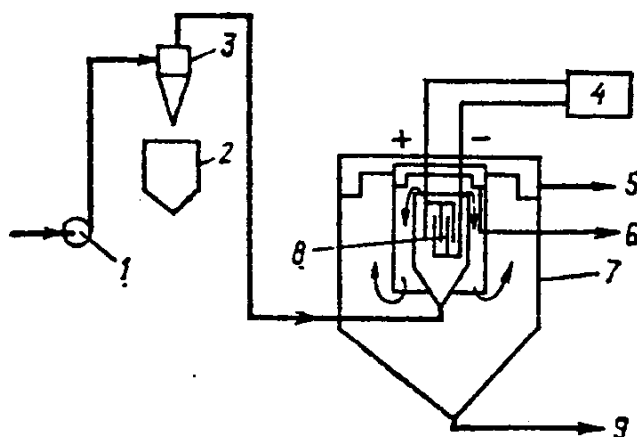


Рис. 4. Установка электрокоагуляционной очистки:

1 - насос; 2 - бункер для осадка; 3 - гидроциклон; 4 - выпрямитель; 5 - очищенная вода; 6 - уловленные нефтепродукты; 7 - вертикальный отстойник; 8 - электродный блок; 9 - осадок

Механизм процесса заключается в том, что при наложении электрического поля поляризуется двойной ионный слой коллоидной частицы, и она перемещается к электроду, имеющему противоположный заряд, т.е. происходит поляризационная коагуляция дисперсных частиц.

Эффективность электрокоагуляции зависит от материала электродов, анодной плотности тока, состава и скорости движения обрабатываемой жидкости в межэлектродном пространстве и от пассивации анодов.

Электрокоагуляция, как и другие электрохимические методы очистки стоков, имеет следующие преимущества /3,5/: не требует применения реагентов, не увеличивает солесодержание воды, упрощает технологические схемы очистки, улучшает условия эксплуатации, достаточно просто может быть автоматизирована, необходимое оборудование и аппаратура сравнительно просты. Стоимость монтажа очистного оборудования не намного превышает таковую для монтажа оборудования механической очистки. Электрокоагуляцию можно применять при значительных колебаниях количества и качества сточных вод. Кроме того, процесс можно прерывать в любой момент прекращения поступления стоков и возобновлять вновь, перерывы не имеют значения.

К недостаткам метода относится сравнительно большая потребность в электроэнергии, значительный расход листового металла, образование на поверхности электродов окисных пленок, засорение пространства между электродами продуктами электрокоагуляции. Для уменьшения этих явлений осуществляют барботаж воздуха через межэлектродное пространство, переполюсовку электродов и другие мероприятия. Опасно образование взрывоопасных смесей водорода, выделяющегося при электролизе с воздухом. Это требует устройств специальных вентиляционных систем, что удорожает и усложняет эксплуатацию установок.

Поскольку для электрокоагуляции требуются значительные затраты электроэнергии и листовой металл, метод рекомендуют для локальных схем очистки небольших количеств сточных вод (30 - 50 м³/ч). Продолжительность электрообработки стоков в электролизе 0,5 - 5 мин.

В ряде отраслей промышленности разрабатываются и внедряются экстракоагуляторы более высокой производительности.

3.2.2. Флотация

При флотации извлечение эмульгированных нефтепродуктов осуществляется пузырьками воздуха или смеси углеводородных газов, введенных в воду разными способами /1,3,5,66,127-149/.

Обычно прилипание частиц воздуха или другого газа к извлекаемой какого-либо вида частице обусловлено неполным смачиванием последней водой, т.е. ее гидрофобностью. Чем выше гидрофобность извлекаемых примесей, тем больше вероятность их закрепления на пузырьках воздуха. В связи с этим флотационная очистка сточных вод технологически и экономически эффективна при извлечении примесей, обладающих природной гидрофобностью таких, как нефть, нефтепродукты.

По способу диспергирования воздуха или газа (например, CF₂Cl₂, CHF₃ и др. /129/) существует следующая классификация флотаций /5/:

- при выделении газа из воздуха (вакуумная, напорная);
- с механическим диспергированием воздуха (импеллерная, безнапорная и пневматическая);
- при подаче воздуха через пористые материалы;
- электрофлотация;
- вибро-, био- и химическая флотация.

Как отмечено в работе /5/, заслуживает внимания электрофлотация, когда при пропускании электрического тока через сточные воды на электродах образуются пузырьки газа необходимой дисперсности и флотируют загрязняющие примеси на поверхности, или распространенная на плавучих очистных станциях пневматическая флотация /57/, когда сжатый воздух подается в стоки через перфорированные трубы. Но наибольшее распространение в практике очистки нефтесодержащих сточных вод (как на нефтеперерабатывающих заводах, так и для очистки локальных стоков) получила напорная флотация.

Напорные флотационные установки состоят из напорного резервуара для предварительного насыщения воды воздухом и флотатора, в котором в условиях понижающегося до атмосферного давления образуются и выделяются на поверхность флотоагрегаты. Давление насыщенной воздухом жидкости понижают от избыточного до атмосферного дросселированием или без дросселирования.

По конструкционному исполнению флотаторы бывают горизонтальные, вертикальные и радиальные (рис. 5-7 /7/). Производительность горизонтальных и вертикальных флотаторов до 100 м³/ч. Для очистки сточных вод нефтебаз с расходами от 5 до 100 м³/ч перспективны колонные флотаторы /3/.

В /1,3/ рассмотрены используемые в нашей стране флотаторы, разработанные различными организациями. Это многокамерный флотатор ЦНИИМПС, полочные флотаторы ЛИИЖТа, флотаторы Союзводоканалпроекта, позволяющие эффективно использовать объем сооружения, и одна из разработок ВНИИВОДГЕО - тонкослойный отстойник - флотатор. Однако, как отмечено в /40/, широко применяемые в нашей стране и за рубежом в практике водоподготовки и очистки сточных вод различные конструкции флотационных аппаратов: электрофлотаторы, напорные и пневматические флотаторы, пенные сепараторы и т.п., как правило, громоздки, имеют большую рабочую глубину, сложны в монтаже и обслуживании.

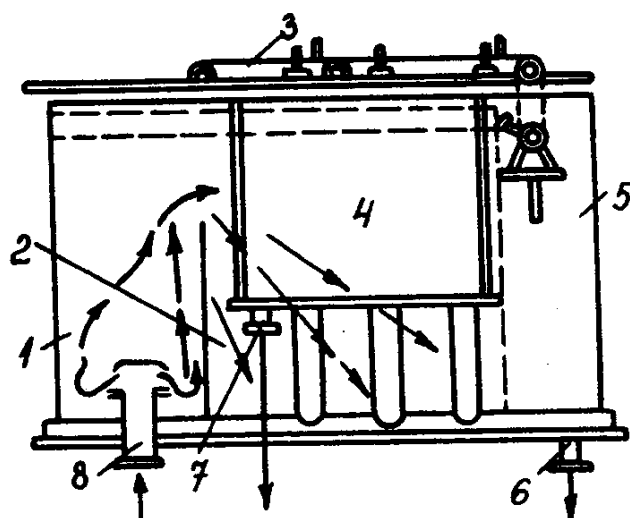


Рис. 5. Горизонтальный флотатор:

1 - флотационная камера; 2 - выделительная камера; 3 - скребковое устройство; 4 - сборник очищенной воды; 5 - пеносборная камера; 6 - выпуск пенной массы; 7 - выпуск воды; 8 - дросселирующее устройство

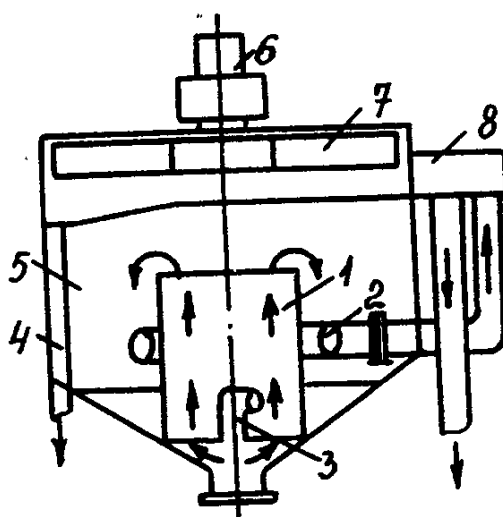


Рис. 6. Вертикальный флотатор:

1 - флотационная камера; 2 - сборная щелевая трубка; 3 - выход сточной воды; 4 - выход пенной массы; 5 - выделительная камера; 6 - электродвигатель; 7 - скребок; 8 - камера для слива очищенной воды

Представленная в /140/ разработка Института горного дела СО АН СССР - флотационная установка "Флора" отличается от известных тем, что включает в себя достоинства напорного и пневматического флотационных процессов. В конструкции предусмотрен принудительный выброс образовавшихся флотокомплексов и внутренняя циркуляция потока, обеспечивающая доочистку воды.

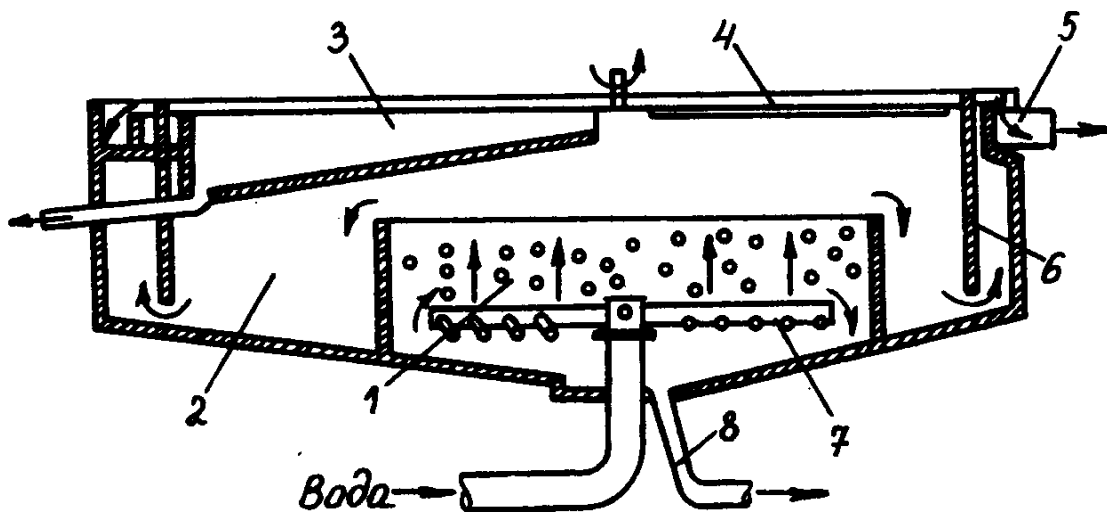


Рис. 7. Радиальный флотатор:

1 - зона флотации; 2 - зона разделения; 3 - сборник пены; 4 - скребки; 5 - отвод очищенной воды; 6 - кольцевая перегородка; 7 - вращающийся водораспределитель; 8 - отвод осадка

Рабочая высота (глубина выброса флотокомплексов) не превышает 0,35 м. При исходной концентрации нефтепродуктов в стоках 50-200 мг/л остаточное их содержание в воде после очистки на "Флоре" составляет 1,5-5 мг/л. Достоинства данной разработки в том, что флотационная установка "Флора" компактна, автономна, проста в изготовлении и эксплуатации, хорошо автоматизируется. Установка может работать от внешнего источника сжатого воздуха и с использованием коагулянтов, флокулянтов, вспенивателей, кроме того, она может быть использована в местах образования нефте- (масло-, жиро-, ПАВ- и т.п.) содержащих стоков, а именно в цехах, автохозяйствах, гаражах, на машиностроительных и химических заводах, предприятиях агропромышленного комплекса, на морских и речных судах.

Использование коагулянтов (в виде растворов сернокислого алюминия, железа и др.) и флокулянтов (поливиниловый спирт, полиакриламид, полиэтиленоксид) значительно интенсифицирует процесс флотации загрязнений, так как повышается гидрофобизация частиц /128,130,150,151/. Это может быть достигнуто и с помощью собирателей катионного типа (смесь солянокислых солей первичных алифатических аминов, ацетат амина канифоли, полиэтиленамин и др.) /38/. По сравнению с неорганическими коагулянтами расход используемых собирателей (в пределах нескольких г/м³) на порядок ниже (хотя и зависит от природы собирателя и концентрации эмульсии), в результате чего сокращается объем шламowego осадка.

Из других факторов, повышающих эффективность процесса флотации, следует отметить использование электрического поля вместе с коагуляцией примесей, оптимизацию температуры и среды.

Электрофлотация гидрофобных загрязнений из воды протекает под воздействием газовой выделения, образующегося при электролизе водных растворов с применением электрохимически нерастворимых анодов (угольных, графитовых и др.) Катод, как правило, изготавливают из сетки, а электродный блок располагают горизонтально на дне флотокамеры, что является одним из конструктивных недостатков из-за засорения блока (рис. 8, 9) /3,152/.

Как отмечено в /152/, использование при флотации электролитического способа генерации газовых пузырьков по сравнению с другими способами аэрации имеет следующие существенные преимущества:

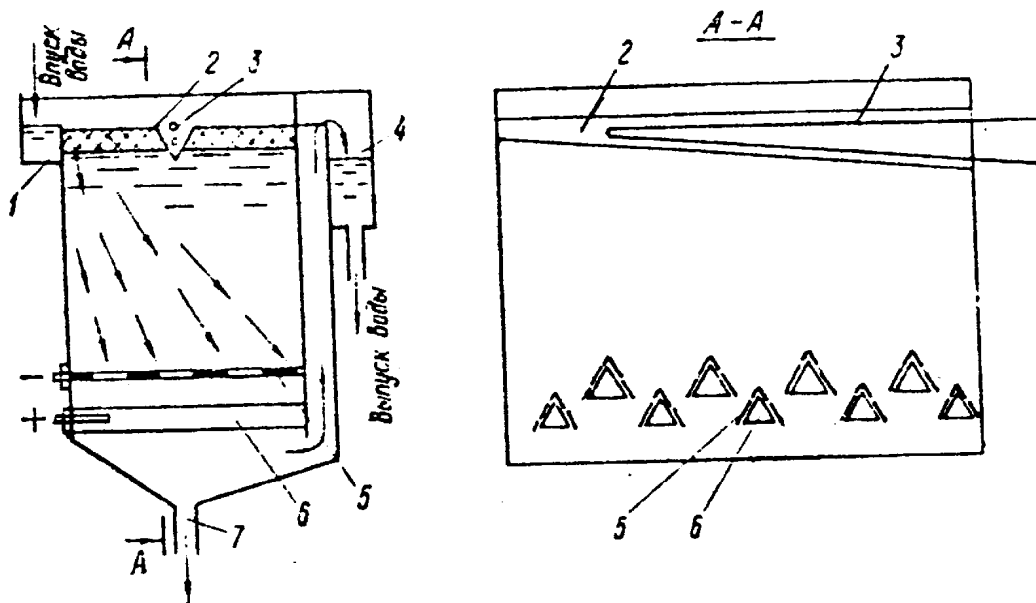


Рис. 8. Схема устройства электрофлотатора:

1 - входная камера; 2 - пеноотводный желоб; 3 - змеевиковый подогреватель пенной массы; 4 - выпускная камера; 5 - катод; 6 - анод; 7 - патрубок выпуска осадка и опорожнения

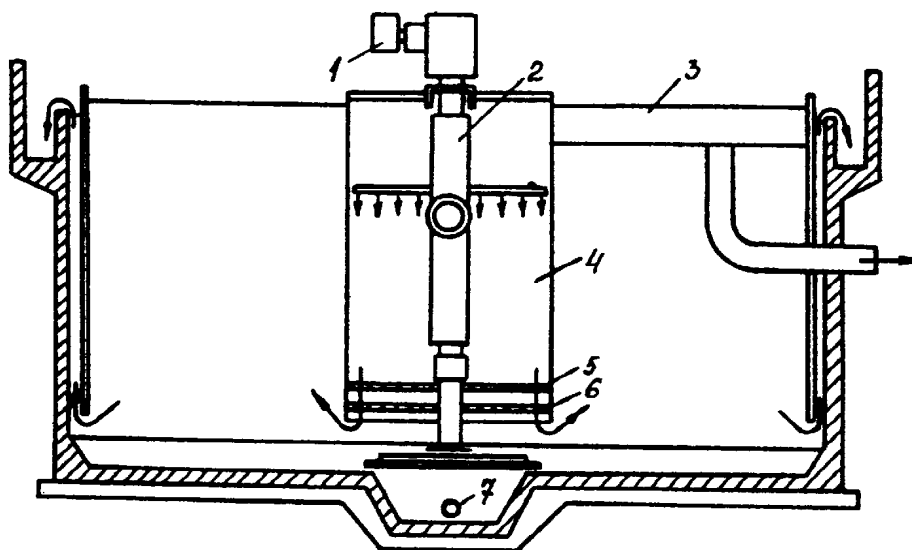


Рис. 9. Электрофлотационная установка:

1 - электродвигатель; 2 - комбинированный механизм для распределения сточной воды, сгребания пены и сброса осадка; 3 - пеносорбный лоток; 4 - электрофлотационная камера; 5 - катод; 6 - анод; 7 - труба опорожнения

- высокая степень дисперсности газовых пузырьков и относительная чистота их поверхности, повышающая эффективность прилипания к взвешенным частицам;

- возможность плавного регулирования скорости процесса путем изменения степени насыщения жидкости пузырьками газа в широких пределах;

- отсутствие вращающихся частей в электрофлотационных аппаратах (что гарантирует надежность их работы);

- возможность флотации отдельно пузырьками водорода или кислорода для проведения окисления;

- простота изготовления электрофлотационного аппарата и несложность его обслуживания.

Дисперсность пузырьков газа легко варьировать изменением плотности тока на электродах или диаметра и формы электрода, но, как подчеркивают авторы /5/, для каждого технологического случая оптимальные параметры процесса определяются экспериментально.

Обычно плотность тока при электрофлотации находится в пределах 100 - 300 А/м², насыщенность жидкости водородом достигает 0,10 - 0,13 аб. %, продолжительность от нескольких минут до 30-40, расстояние между электродами 5-20 мм, расход электроэнергии до 1 кВт ч/м³. Эффект очистки воды по нефтепродуктам до 90% /3/.

Эффективность процесса может быть повышена при использовании коагулянтов и флокулянтов, подкисления до изоэлектрической точки, электрохимического окисления (деструкции примесей) и других мероприятий /3, 5, 134, 153-156/.

Преимущества метода, заключающиеся в высокой степени очистки за достаточно короткое время, бесшумность работы, отсутствие вращающихся частей, возможность утилизации извлекаемых компонентов и другие, дают основания выбирать его для очистки нефтесодержащих стоков.

3.2.3. Адсорбция

Широкораспространенные реагентные методы в очистке нефтесодержащих сточных вод наряду с коагуляцией и флокуляцией включают адсорбцию. Как отмечено в /1/, адсорбция - это практически единственный метод, позволяющий очищать сточные воды от нефтепродуктов до любого требуемого уровня без внесения в воду каких-либо вторичных загрязнений.

В качестве адсорбентов применяют природные и искусственные пористые материалы. Выпускаемые промышленностью адсорбенты должны удовлетворять определенным стандартным показателям, в числе которых прочность на истирание, сорбционная емкость и др. Так, для очистки и доочистки сточных вод от нефтепродуктов используют асбестосодержащий материал - отход производства асбестовых бумаг и картона (регенерация прокаливанием) /157/; пористый полимерный сорбент-сополимер стирола и дивинилбензола (нефтепродукты могут быть элюированы растворителем) /158/; пенополиуретан, в который введены гранулы ферромагнитного материала размером 0,01-0,1 мм в количестве 0,02-0,08% для фильтрования в магнитном поле (регенерация отжимом) /159/; сорбент на основе базальтового волокна и гидрофобизатора - кремний или органические гидрофобизирующие соединения - 2-15% (регенерация - отжим или сжигание углеводородов, позволяет многократное использование) /160/; древесные стружки, опилки, волокна, помещенные в пористые тканые оболочки (утилизация сжиганием) /161/ и другие материалы.

Чаще других сорбентов используется, однако, гранулированный активный уголь, имеющий частицы размером более 0,10 мм на 85-99%, состоящий из углеродов и способный самопроизвольно отделяться от воды /1, 3, 5, 7, 162-167/.

Исходным сырьем для получения активного угля служат практически любые углеродсодержащие материалы: уголь, торф, древесина и др. /82, 83, 168-174/. Процесс изготовления высококачественных активных углей сложен и длителен, поэтому стоимость их в нашей стране и за рубежом достаточно высока. Это приводит к необходимости многократного использования активных углей.

Наиболее приемлемы для очистки воды угли типа КАД-иодный, АГ-3, БАУ, ДАК, АГМ, причем угли типа КАД-иодный, АГ-3 и БАУ обладают большей емкостью по отношению к веществам с малыми размерами молекул; БАУ и ДАК эффективны при адсорбции нефте-

продуктов, а КАД-иодный, АГМ и АГ-3 - при доочистке биохимически очищенных сточных вод /7/.

Аппаратурное оформление сорбционной очистки - общепринятые в химической технологии - напорные фильтры с плотным слоем гранулированных активных углей, перед которыми расположены механические фильтры. Двухступенчатое фильтрование применяется при глубокой очистке сточных вод, содержащих эмульгированные и растворенные нефтепродукты (очистка до 0,1-2 мг/л).

Напорные фильтры для сорбционной очистки воды выпускаются серийно промышленностью. Обычно используют комбинацию из трех фильтров (два рабочих, соединенных последовательно и один резервный). Исходную воду подают в первый адсорбер, доочистку проводят во втором. При полной отработке первый адсорбер отключают на регенерацию, а подключают резервный и другие, цикл повторяется.

Безнапорные фильтры, конструкционно аналогичные механическим, используют для обработки больших объемов воды. Схема работы подобна принятой для напорных фильтров, только движение воды снизу-вверх.

Пористые сорбенты имеют низкую механическую прочность. Потери сорбентов за один цикл на истирание или промывку достигают 0,1-2%, учитывая это, а также стоимость сорбентов, большое значение имеет регенерация сорбентов и возможность их многократного использования.

Существуют три основных метода регенерации сорбентов: химический (обработка растворами реагентов - применяется редко), низкотемпературный (обработка с паром - эффективен для извлечения низкомолекулярных нефтепродуктов) и термический (десорбция высококипящих соединений парогазовыми смесями).

Термическая регенерация может быть проведена в барабанных печах, многоподовых (используемых в основном за рубежом) и в печах с кипящим слоем, в которых в 5-10 раз больше расход топлива и в 3-5 раз больше потери сорбента. Используются у нас серийно выпускаемые барабанные вращающиеся печи (ПВ-0,7), которые не только просты и надежны в эксплуатации, но и позволяют проводить регенерацию с малыми потерями (менее 10%). Регенерация сорбента позволяет использовать его 8-10 раз и более.

3.3. Биохимическая очистка

Сточные воды, содержащие 15-25 мг/л нефтепродуктов после механической и физико-химической очистки, перед сбросом в водоем направляют на биохимическую очистку, заключающуюся в окислении органических загрязнений микроорганизмами /175/.

Для нормальной жизнедеятельности микроорганизмов требуются не только органические вещества, но и биогенные элементы (N, P, K, Ca, F, Cl и др.), источником которых в данном случае могут быть бытовые сточные воды. Оптимальное количество бытовых сточных вод для разбавления нефтесодержащих производственных стоков зависит от состава последних и определяется в каждом случае экспериментально, так как ненормированное использование бытовых стоков может привести к деградации (или ослаблению) адаптированной к данным загрязнениям микрофлоры /96/.

Критерием степени пригодности метода биохимического окисления для обезвреживания органических загрязнений в сточных водах является биохимический показатель, определяемый как отношение полной биохимической потребности в кислороде ($BPK_{полн}$)^{*} к химиче-

^{*} BPK - количество кислорода, необходимое для окисления органических веществ в результате происходящих в воде аэробных биохимических процессов - $BPK_{полн}$; когда процесс длится 15-20 суток - BPK_{20} и пятисуточное потребление - BPK_5 . BPK - это показатель, используемый для текущего контроля эксплуатируемых очистных сооружений.

ской потребности в кислороде (ХПК)**. ХПК различных фракций нефтепродуктов равна, г О₂/г: бензиновой 3,5; лигроиновой 3,2; керосиновой 3,6; газойлевой 4,0; мазутной 4,2; БПК_{полн} этих фракций составляет, г О₂/г: бензиновой 0,12; лигроиновой 0,15; керосиновой 0,18; газойлевой 0,40; мазута 0,46. Биохимический показатель соответственно равен 0,03; 0,04; 0,05; 0,1 и 0,12, а скорость биохимического окисления у первых трех фракций 6 мг/г·ч, у последних двух - 8 мг/г·ч).

Биохимическое окисление проводят как в естественных условиях на полях фильтрации, орошения и биологических прудах, так и в искусственно созданных условиях на биофильтрах и в аэротенках. Поля фильтрации, поля орошения и биофильтры функционируют за счет почвенных биоценозов; биологические пруды и аэротенки - за счет биоценозов водоемов.

Для очистки нефтесодержащих сточных вод наибольшее распространение получили биофильтры и аэротенки. Биофильтр - прямоугольный или круглый резервуар обычно из железобетона (кирпича) с двойным дном. На верхнем дырчатом дне располагают фильтрующую загрузку из прочных химически стойких материалов: шлак, гранитный щебень, кокс, керамзит и др. Нижнее сплошное дно служит для сбора воды, прошедшей фильтрующую загрузку.

Биофильтры по окислительной мощности и величине допускаемой гидравлической нагрузки подразделяются на капельные и высоконагружаемые (аэрофильтры). В капельных биофильтрах кислород, необходимый для жизнедеятельности аэробного слоя биопленки, прикрепленной на поверхности фильтрующей загрузки, захватывается самой сточной водой, которую при помощи специальных насадок или реактивных оросителей периодически подают на обработку, равномерно распределяя по всей площади биофильтра. В аэрофильтрах под колосниковые решетки, на которых уложена загрузка, непрерывно при помощи вентиляторов подают воздух. Благодаря наличию гидравлических затворов, герметизирующих поддонное пространство, нагнетаемый воздух может выйти только через слой загрузки, вследствие чего происходит насыщение биопленки кислородом воздуха.

В процессе окисления загрязнений происходит образование новой пленки и отмирание старой, которая срывается с поверхности загрузки движущейся водой и выносится из биофильтра. Для ее задержания после биофильтров устраивают отстойники, как правило, вертикального типа.

В основу аэротенков положена деятельность микроорганизмов, обитающих в природных водоемах, т.е. активного ила (АИ). Аэротенки подразделяются на аэротенки с регенерацией и без регенерации активного ила, аэротенки-смесители, аэротенки-вытеснители и аэротенки-отстойники. В зависимости от аэрационных устройств имеются аэротенки с механической, пневматической и пневмомеханической аэрацией.

По степени очистки аэротенки подразделяют на высоконагруженные с частичной очисткой, остаточная БПК больше 10-15 мг/л, нормальнонагруженные с полной биоочисткой БПК_{полн} = 10-15 мг/л и низконагруженные (с частичной и полной очисткой). Характеристики аэротенков приведены в **табл. 8**.

Наибольшее распространение для очистки небольших количеств сточных вод (12-700 м³/сут) получили компактные серийные установки типа БИО (с биофильтрами) и КУ (с аэротенками). По данным /175/, для очистки стоков используют комбинированные установки, выполняющие функции аэротенка и вторичного отстойника, аэроакселераторы, оксидаторы, реактиваторы и другие, в которых в разных комбинациях сочетаются процессы биокоагуляции, отстаивания, осветления во взвешенном слое осадка и аэробного биохимического окисления. Общим для всех видов комбинированных сооружений является значительное сокращение производственных площадей в результате создания более благоприятных условий для жизнедеятельности микроорганизмов активного ила.

** ХПК - химическая потребность в кислороде выражает количество кислорода, необходимое для окисления всех углеродсодержащих соединений.

Характеристики трех типов аэротенков /7/

| Показатель | Высоко-нагруженные | Нормально-нагруженные | Низко-нагруженные |
|--|--------------------|-----------------------|-------------------|
| Нагрузка на активный ил, г БПК/г АИ | 0,5-5,0 | 0,1-0,5 | 0,05 |
| Доза активного ила, г/л | 2-6 | 1,2-3,0 | 3-5 |
| Скорость окисления, мг БПК / (г АИ ч) | | 20-80 | 2-6 |
| Окислительная мощность, г БПК (м ³ сут) | 1200-6000 | 500-1200 | 150-500 |
| Время аэрации, ч | 1-3 | 6-8 | 20-30 |

Одним из известных разработчиков такого рода комбинированных сооружений в нашей стране является ВНИИВОДГЕО (рис. 10 /1/).

В данном сооружении, получившем название "Окситенк", используется чистый или технический кислород, что улучшает деятельность активного ила, интенсифицирует окислительные процессы. Благодаря этому окислители имеют объем примерно на 50-70% меньше, чем обычные аэротенки, используемые для очистки этих же сточных вод.

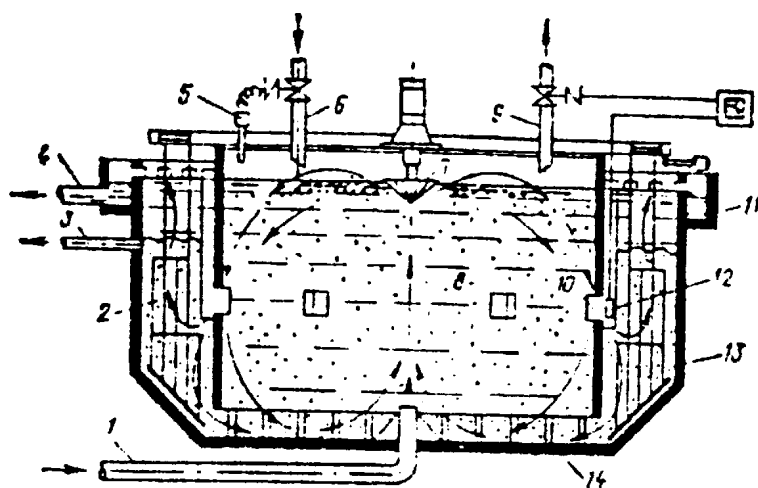


Рис. 10. Окситенк:

1 - трубопровод исходной сточной воды; 2 - зона отстаивания (илоотделитель); 3 - стабилизатор уровня ила; 4 - трубопровод очищенной воды; 5 - датчик давления; 6 - трубопровод для подачи кислорода; 7 - турбинный аэратор; 8 - зона аэрации (реактор); 9 - трубопровод для отвода отработанного газа; 10 - окно с насадкой; 11 - водосборный лоток; 12 - датчик растворенного кислорода; 13 - мешалка; 14 - щель для возвратного ила

Как отмечает В.С. Яковлев /7/, особого внимания заслуживают получившие большое распространение аэраторы, которые в зависимости от концентрации, характера сточной жидкости и периода аэрации могут работать на полную или неполную очистку сточных вод. Наибольшей известностью и распространением в мировой практике пользуются аэроакселераторы зарубежных фирм "Инфилко" (США), "Памерсон" (Англия), "Дегремон" (Франция), "Лурги" (ФРГ). Также за рубежом находят применение шахтные аэротенки (JСJ, Англия) с эрлифтной циркуляцией, позволяющие в несколько раз сократить производственные площади и существенно снизить энергозатраты на аэрацию.

Шахтный аэротенк - это цилиндрический вертикальный резервуар (диаметр = 0,6 - 3 м, высота = 12 - 100 м), который может быть заглублен в землю или установлен на поверхности, с системой пневматической аэрации в одной части и эрлифтом в другой. В аэрационной части смесь движется вниз со скоростью 1 - 2 м/с, увлекая пузырьки воздуха, поступающего из аэратора, в эрлифтной части растворенный воздух десорбируется из иловой смеси. В илоотделителе уклон днища составляет 60°, перед входом в зону отстаивания предусмотрена камера воздухоотделения шириной 1 м, которая оборудована воздушным барометром для разрушения пены. Преимущества шахтного аэротенка перед обычным: в 2 - 2,5 раза меньше объем, высокая эффективность использования кислорода воздуха, сокращение прироста ила и его хорошая обезвоживаемость, независимость от климатических условий.

Интенсификация процесса биологической очистки нефтесодержащих и других промышленных стоков возможна за счет внесения в сточные воды необходимых микрофлоре активного ила макро- и микроэлементов, способствующих построению, росту, размножению микробной клетки; использования биокатализаторов, витаминов, ферментов; применения устойчивых к токсикантам микроорганизмов; обогащения активного ила микроорганизмами - деструкторами /176/.

Интересная разработка ВНИИВОДГЕО предложена в работе /177/. Эта конструкция компактного закрытого сооружения для аэробной биоочистки нефтесодержащих сточных вод с плавающей насадкой из гранул полиэтилена. Эта загрузка хорошо отмывается и не склеивается. Эксперименты на стендовой, пилотной и опытно-промышленной установках (производительность 20-60 л/ч) показали возможность очистки воды, прошедшей только механическую очистку. Концентрация нефтепродуктов в исходной воде составляла 150 мг/л, тогда как в сточных водах, подаваемых на очистку в аэротенк, содержание нефтепродуктов не должно превышать 25 мг/л. Эффективность очистки по нефтепродуктам составляет 82%.

Использование малой установки рационально там, где при дефиците площадей есть острая необходимость решать проблемы загрязнения окружающей среды, а применять типовые аэротенки с отстойниками не представляется возможным.

Интересно использование дисковых биофильтров для локальной биоочистки сточных вод химических производств, описанное в работе /178/.

4. ОБРАБОТКА И ЛИКВИДАЦИЯ НЕФТЯНОГО ШЛАМА

Расчеты показали, что в СССР к 2000 г. общее количество осадков в абсолютно сухом виде достигнет приблизительно 120 - 140 млн т в год, из которых 90% образуется при очистке производственных сточных вод и 10% бытовых /179/.

К осадкам относятся все примеси, задержанные главным образом отстойниками, флотационными, фильтрационными и другими сооружениями, т.е. после механической, физико-химической и биологической очистки стоков. Объем осадков зависит от вида обрабатываемых стоков и принятого метода очистки. Так, при совместной очистке бытовых и производственных сточных вод объем образующихся осадков обычно не превышает 0,5 - 2% объема очищенной воды. При локальной очистке производственных сточных вод, особенно с применением химических реагентов, количество образующихся осадков может достигать 10 - 40% расхода сточных вод.

Проблема обезвреживания и утилизации осадков является наиболее сложной, а технология обработки - наиболее разработанной. Цель обработки осадков сточных вод как в утилизации ценных компонентов, содержащихся в осадках, так и в превращении их в безвредный продукт, не вызывающий загрязнений окружающей среды /1, 3, 7, 74, 179-189/.

Типовые процессы, применяемые для обработки осадков:

- уплотнение (сгущение) - гравитационное, флотационное, центробежное, фильтрационное и т.д.;
- стабилизация (предотвращение загнивания осадка) - высушивание, минерализация с помощью химических реагентов (окислителей, щелочей, ингибиторов и т.д.);
- кондиционирование (способствующее лучшему обезвоживанию) - реагентная обработка, тепловая, жидкофазное окисление и т.д.;
- обезвоживание - естественное на иловых площадках, искусственное - на вакуум-фильтрах, фильтр-прессах, центрифугах и т.д., термическое;
- утилизация - выделение ценных компонентов для повторного использования или использования в смеси с другими компонентами в качестве топлива, удобрения, стройматериалов;
- ликвидация - вывоз на свалку, закачка в пустые породы, сжигание на свалке и в печах.

Схема на **рис. 11** объединяет эти процессы, но в каждом конкретном случае технология обработки осадков может быть одним из вариантов, включающих те или иные вышеупомянутые стадии.

Выбор оптимальной технологической схемы обработки осадков зависит от многих факторов: свойств осадков, их количества, наличия площадей и других, т.е. необходимо тщательное технико-экономическое обоснование. Р.О. Аграноник отмечает /188/, что сложность при выборе схемы обработки осадков обусловлена отсутствием свободных площадей, недостаточным выпуском необходимого оборудования и реагентов, высокой трудоемкостью и энергоемкостью технологических процессов. И все-таки, как считают эксперты США, большие капиталовложения в строительство очистных сооружений оправданы, так как они во много раз меньше, чем затраты на ликвидацию последствий загрязнения окружающей среды /179/.

В процессе очистки нефтесодержащих сточных вод выделяются:

- нефть и нефтепродукты, уловленные в нефтеловушках и других очистных сооружениях;



Рис. 11. Схема типовых процессов, применяемых для обработки осадков производственных стоков /74/

- нефтесодержащий шлам (нефтяной шлам), уловленный в сооружениях механической и физико-химической очистки сточных вод;
- избыточный активный ил биологических очистных сооружений.

Чаще всего уловленные нефть и нефтепродукты (дополнительно к ним масла и смазочные материалы) утилизируются, а нефтешлам подвергают захоронению в отведенных для этого местах, либо вывозят за пределы предприятия и складируют в шламонакопителях с последующим сжиганием в печах различных конструкций, либо просто выбрасывают на свалку /189, 190/.

Нефтешлам обычно содержит 5-10% механических примесей, до 20% - нефтепродуктов, до 70 - 75% воды /45/.

Механические примеси, всегда присутствующие в нефтесодержащих сточных водах, обволакиваются нефтепродуктами и образуют нефтяной шлам, выпадающий в осадок на очистных сооружениях (песколовках, нефтеловушках и в сооружениях систем оборотного водоснабжения). Одновременно осаждаются и тяжелые нефтепродукты, плотность которых превышает плотность воды. Основными источниками образования нефтяного шлама являются нефтеловушки и флотаторы.

Для сжигания образующегося шлама необходимо подвергнуть его предварительной обработке одним из физико-химических методов (фильтрованию, центрифугированию, гравитационному отстаиванию) с целью увеличения водоотдачи и сокращения объема. После уплотнения осадка наиболее целесообразно его обезвоживание, например, на фильтр-прессах ФПАКМ (автоматический, камерный, модернизированный, выпускается промышленностью серийно и находит широкое применение, площадь поверхности 2,5-50 м²). Для обезвоживания осадка могут быть также использованы вакуум-фильтры, листовые виброфильтры, выбор которых в используемой технологии обусловлен составом осадка и характеристиками оборудования (см. /74/ и ссылки оттуда).

Изучение методов утилизации нефтяного шлама показало, что полностью выделить из него нефтепродукты не удастся. Это к тому же нерентабельно. Оставшаяся после обработки твердая фаза содержит до 3-5% нефтепродуктов, поэтому часто нефтешлам после обезвоживания сжигают в печах. Это могут быть камерные, циклонные, многоподовые, распылительные, а также печи с псевдоожиженным слоем. Тип печи выбирают на основании технико-экономических расчетов.

За рубежом для сжигания осадков производственных стоков довольно широкое распространение получили многоподовые печи. У нас в последнее время все чаще применяют печи с псевдоожиженным слоем, обладающие по сравнению с другими печами рядом конструктивных и эксплуатационных достоинств (рис. 12 /179/).

Сжиганием, например, было предложено решать проблему уничтожения осадков очистки стоков на одном из предприятий автомобильной промышленности (ВАЗе), где в системе очистки сточных вод ежедневно образуется от 40 до 90 т осадка, который после обезвоживания на фильтр-прессах обычно вывозился и закапывался.

Исследование состава осадка показало, что в нем достаточное количество горючей массы, которая может быть использована в виде топлива. Сжигание осадка с добавкой угля (1:1) в котле, который до этого работал только на угле, и исследование газовой выбросов показали, что окружающей среде за пределами котельной (на расстояние 1000 м) вреда нет /191/.

В работе /190/ показано, что в печи с псевдоожиженным слоем в качестве топлива могут быть использованы нефтеотходы и осадок с влажностью до 78%.

При наличии в технологических схемах очистки стоков стадии биологической очистки также возникает проблема утилизации или уничтожения избыточного активного ила. В данном случае также основной стадией обработки осадков, определяющей выбор последующих операций и экономичность процесса в целом, является стадия обезвоживания.

Обезвоживанию подвергается либо смесь нефтесодержащих осадков из отстойников и избыточного активного ила, либо (очень редко) отдельно обезвоживается активный ил и осадки.

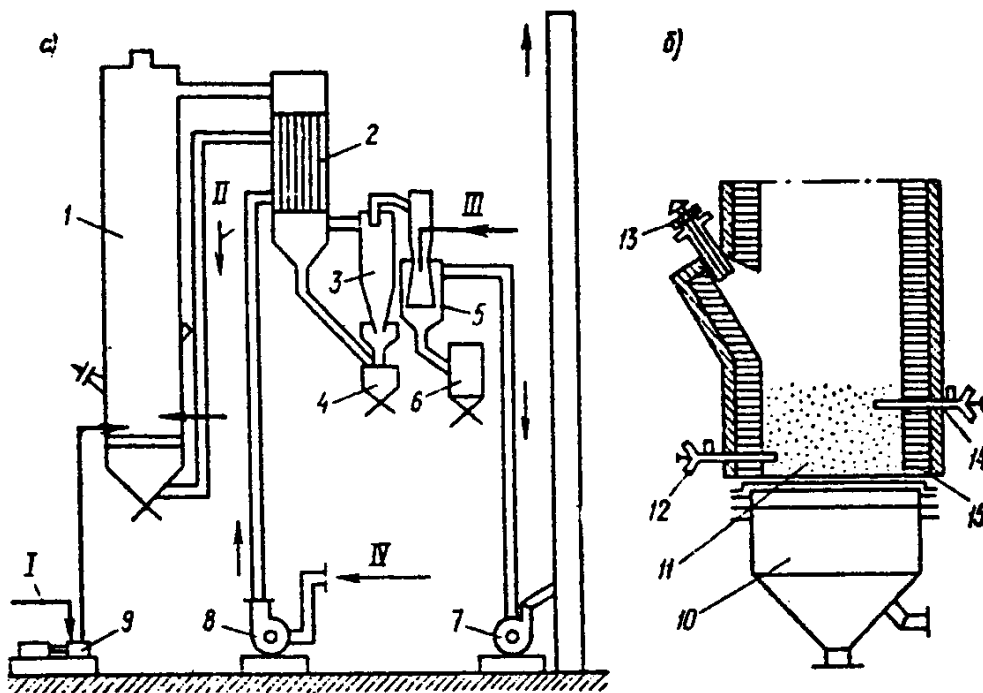


Рис. 12. Установка для сжигания осадков на нефтеперерабатывающем заводе:

а - схема установки; б - общий вид камеры сгорания; 1 - осадки; II - топливо; III - вода; IV - воздух; 1 - печь с псевдоожиженным слоем; 2 - воздушонагреватель; 3 - циклон; 4 - бункер для золы; 5 - скруббер; 6 - отстойник для золы; 7 - дымосос; 8 - воздуходувка; 9 - насос; 10 - воздушная камера; 11 - слой инертного носителя; 12 - форсунка для осадков; 13 - запальная горелка; 14 - горелка; 15 - решетка

Уплотнение ила, проводимое обычно в уплотнителях, происходит примерно за 18-24 ч; концентрация активного ила при этом может увеличиться с 0,4 до 3%. Использование флотации повышает концентрацию до 4,5%, а центрифугирование - до 8%.

По данным /188/, в нашей стране основным методом обезвоживания иловых осадков остается подсушка на иловых площадках, что малопродуктивно (нужны большие территории). Для интенсификации процесса применяют вакуум-фильтры, фильтр-прессы, ленточные фильтр-прессы.

Метод вакуумного фильтрования целесообразен на станциях аэрации (производительностью 50 тыс. м³/сут), так как это связано с относительной сложностью эксплуатации цеха вакуум-фильтров и необходимостью использования для коагулирования осадка хлорного железа и извести или других коагулянтов.

Обезвоживание осадков на камерных и рамных фильтр-прессах целесообразно там, где осадки после обезвоживания сжигают.

На очистных сооружениях стран Западной Европы и США чаще для обезвоживания осадков применяют центрифуги и ленточные фильтр-прессы, что обусловлено их компактностью и простотой обслуживания, экономичностью и благоприятными санитарными условиями процесса. В Финляндии до 70% осадков сточных вод обезвоживаются на центрифугах и ленточных фильтр-прессах.

При использовании обезвоженных осадков в качестве удобрения необходимо предварительно их обеззараживать. Химическое обеззараживание обычно проводят хлорной известью, аммиаком, формальдегидом, мочевиной, предотвращая реактивацию патогенных микроорганизмов и поддерживая стабильность осадка (таким образом обрабатывают осадки в ФРГ, Швеции, Финляндии и других странах).

Для обезвреживания осадков может быть применен и радиационный метод - обработка осадка электронами и гамма-лучами в дозах I Мрад и выше. После этой обработки осадки могут быть использованы в качестве удобрений /74, 190, 192/.

Радикальным решением проблемы осадков, отмечает В.Г. Пономарев и соавт. /1/, является сжигание смеси обезвоженного активного ила и нефтяного шлама. Но во всем мире в последние годы наметилась тенденция к оптимальному использованию полезных веществ, содержащихся в осадках, что может позволить экономно расходовать сырьевые ресурсы. Так, обезвоженный активный ил может быть использован не только как удобрение, но и в качестве кормов (в смеси с дрожжами или комбикормами), или в качестве сырья для получения пиролизом активированного угля, смолы, бензина, газа и т.д. Кроме того, обезвоженный и подсушенный активный ил может быть наполнителем некоторых строительных материалов (например, автоклавного бетона, штукатурки и др.) /179/.

В настоящее время в США, странах Западной Европы и особенно Японии отходы промышленных предприятий, в том числе стоков, все чаще рассматриваются как возможные вторичные сырьевые ресурсы. На крупных предприятиях, там где это целесообразно, создаются центры по обработке (переработке) промышленных отходов, финансируемые государством и муниципалитетами.

5. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СХЕМЫ ОЧИСТКИ НЕФТЕСОДЕРЖАЩИХ СТОЧНЫХ ВОД

Наряду с крупными нефтеперерабатывающими и нефтехимическими заводами имеется огромное количество сравнительно небольших источников нефтесодержащих сточных вод (автозаправочные станции, гаражи, ремонтно-механические заводы и т.д.), которые в силу своей многочисленности наносят серьезный ущерб окружающей среде. Специфика сточных вод в данном случае заключается в том, что помимо различных видов нефтепродуктов в значительных количествах содержатся механические примеси, тяжелые металлы, ПАВ и т.д. /47, 49, 52, 56, 68, 72, 88/.

Сложность и полидисперсность состава нефтесодержащих сточных вод обуславливают использование в схемах очистки комбинации различных вышеописанных методов.

Так, Е.А. Стахов /3/ приводит наиболее распространенные технологические схемы очистки нефтесодержащих сточных вод, применяемые на нефтебазах и хранилищах нефтепродуктов (**рис. 13**). Автор отмечает, что отдельные схемы по требованию контрольных органов на выпуске очищенных вод в водоем предусматривают так называемые буферные пруды (дополнительное отстаивание), предохраняющие водоемы от загрязнений при возможных нарушениях режима работы очистной станции.

Наряду с представленными на рис. 13, рассмотрим некоторые примеры очистки нефтесодержащих сточных вод.

5.1. Очистка сточных вод нефтебаз

Пример работающей схемы очистки сточных вод нефтебаз (Ялтинская, Одесская, Каховская и др.), а также модернизация этой схемы, позволяющая не только повысить эффективность очистки, но и снизить в целом эксплуатационные расходы, приведены в работе /193/. На **рис. 14** приведена технология очистки стоков стоимостью 172 тыс. рублей.

Анализ эксплуатации данной схемы очистки стоков показал, что применение буферных (регулирующих) резервуаров значительно увеличивает стоимость очистных сооружений, вызывает необходимость подогрева воды зимой, резервуары из-за коррозии корпуса имеют относительно небольшой срок эксплуатации по сравнению с резервуарами хранения нефтепродуктов. Было предложено исключить из схемы буферные резервуары.

В новой технологической схеме (**рис. 15**) "производственноливневая канализация - 2-секционная нефтеловушка - приемный резервуар РГС-25 - насос - фильтр Демкова - сброс в городской коллектор" для доочистки введен фильтр Демкова. Фильтрующий материал - ве-тошь из отходов местной промышленности. Материал дешев, недефицитен, обладает хорошей сорбционной способностью по извлечению органических веществ, в частности, нефтепродуктов. Конструкция фильтра проста в изготовлении и эксплуатации. Опыт использования схемы показал эффективность работы нового фильтра (производительность 12-20 м³/ч, концентрация нефтепродуктов в очищенных стоках 0,13-3 мг/л, степень очистки не менее 80%). Экономический эффект реализации модернизированной схемы составил более 150 тыс. рублей.

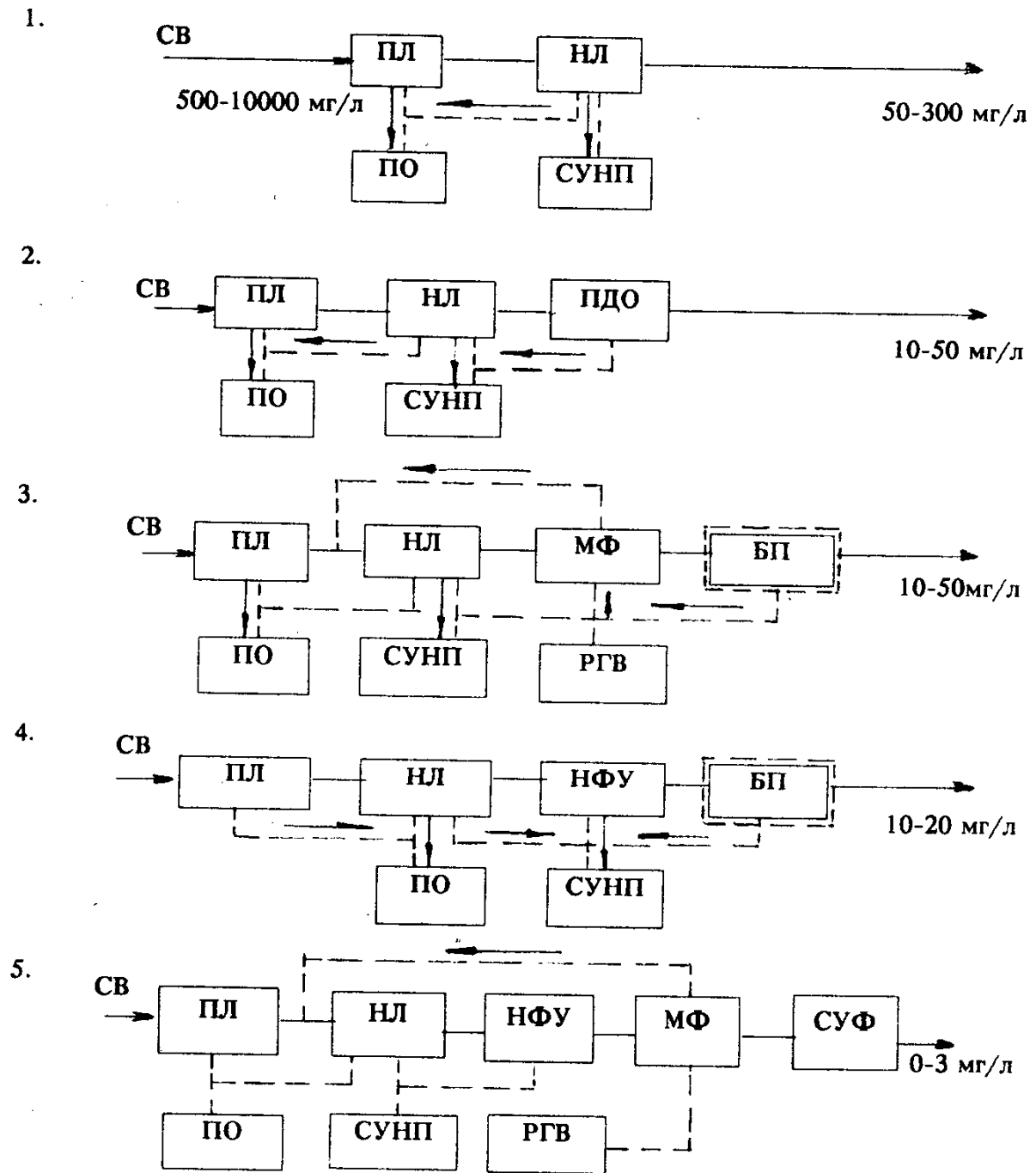


Рис. 13. Принципиальные технологические схемы очистки сточных вод от нефтепродуктов /3/:

Схемы: 1 - механической (грубой) очистки; 2 - с доочисткой в прудах дополнительного отстаивания; 3 - с доочисткой фильтрованием; 4 - с доочисткой напорной флотацией; 5 - с глубокой доочисткой после напорной флотационной установки на механических и сорбционных фильтрах.

СВ - сточная вода; ПЛ - пескловка; НЛ - нефтеловушка; ПО - площадка для осадка; СУНП - сборник уловленных нефтепродуктов; ПДО - пруд дополнительного отстаивания; МФ - механический фильтр; БП - буферный пруд; РГВ - резервуар горячей воды; НФУ - напорная флотационная установка; СУФ - сорбционный угольный фильтр

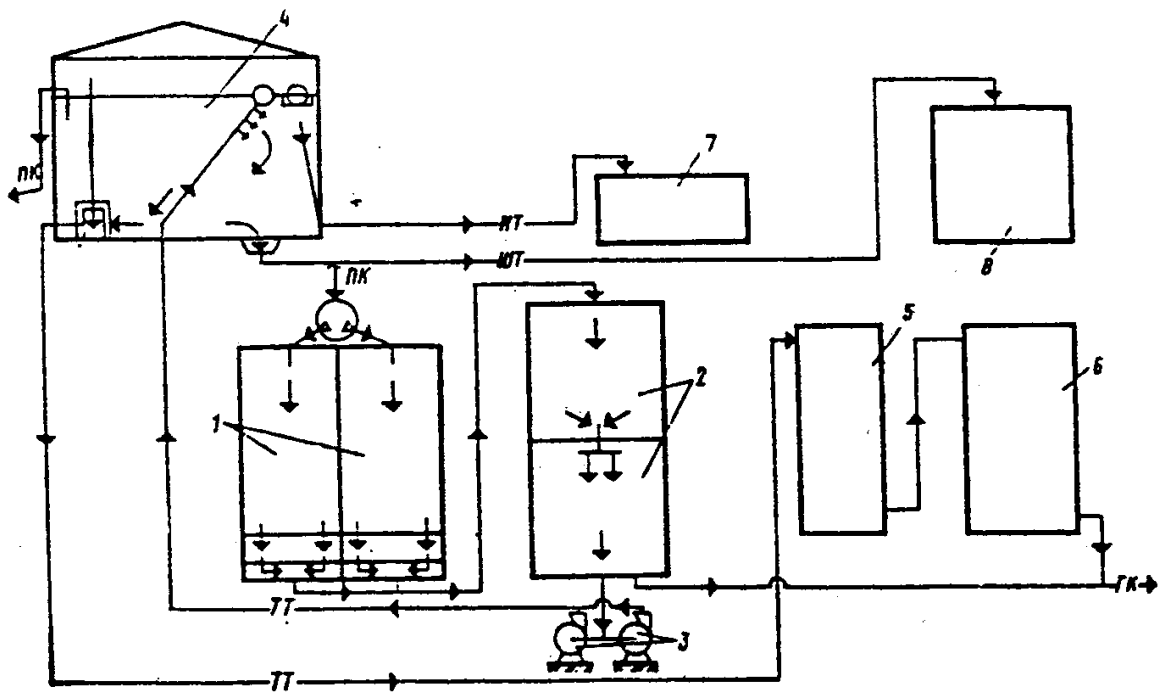


Рис. 14. Принципиальная технологическая схема очистных сооружений Ялтинской нефтебазы /193/:

1 - двухсекционная нефтеловушка; 2 - приемные резервуары РГС-25; 3 - насосы ФГ-144/466; 4 - буферный резервуар РВС-400; 5 - напорный фильтр; 6 - фильтр "Кристалл"; 7 - нефтесборник РГС -10; 8 - шламонакопитель РГС-25; ПК - производственная канализация; ТТ - технологический трубопровод; ШТ - шламовый трубопровод; НТ - нефтепродуктовый трубопровод; ГК - городская канализация

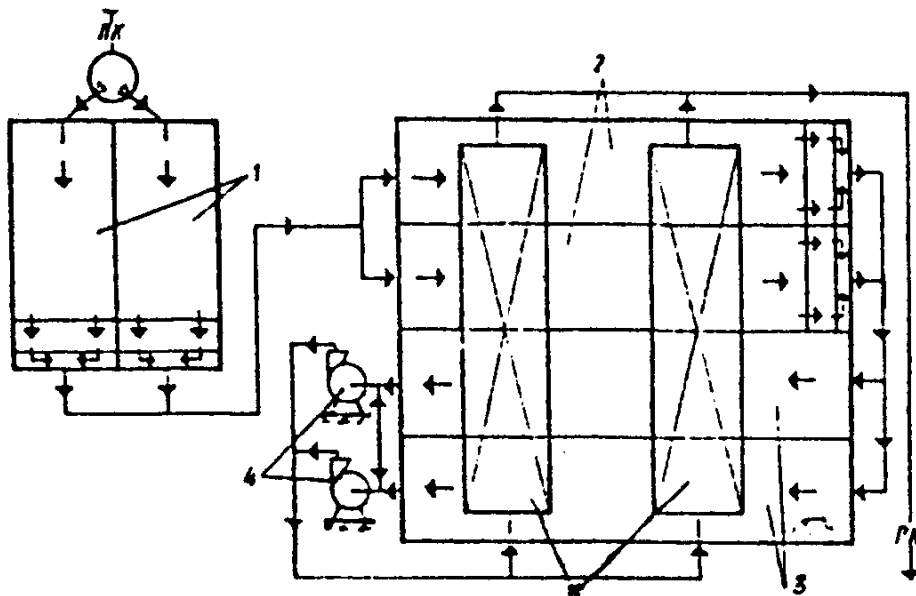


Рис. 15. Предлагаемая технологическая схема очистных сооружений Ялтинской нефтебазы [193]:

1 - действующая двухсекционная нефтеловушка; 2 - двухсекционная нефтеловушка; 3 - приемные резервуары; 4 - насосы ШНК-9Х1; 5 - фильтры по а.с. N 1086585; ПК - промышленная канализация; ГК - городская канализация

Для небольших расходов нефтесодержащих вод, образующихся на нефтебазах и нефтеперекачивающих станциях, авторы работы /74/ рекомендуют установку НФ-10 (рис. 16).

Очистка стоков начинается в камере предварительной очистки, где расположен полочный гидроциклон для отделения плавающей нефти. Нефть выводится из камеры с помощью отбойной перегородки, осадок удаляется на обезвреживание, а сточная вода очищается в камерах флотации, где воздух выделяется из водовоздушной смеси, подаваемой через перфорированные трубы. Из флотаторов пена удаляется в сборный желоб для нефти, где она обезвреживается; очищенная вода из флотаторов через сборный желоб идет частично на доочистку или повторное использование, часть - на рециркуляцию. Эта часть потока воды с помощью воздушного эжектора насыщается воздухом и подается в напорный бак, где происходит насыщение рециркуляционной воды воздухом. Из напорного бака рециркулирующая вода поступает в камеры флотации через перфорированные трубы. Предусматривается добавление коагулянта и флокулянта. Авторы отмечают, что эффективность очистки сточных вод по нефтепродуктам достигает 99,9%, а остаточное содержание нефтепродуктов в очищенной воде не более 20 мг/л.

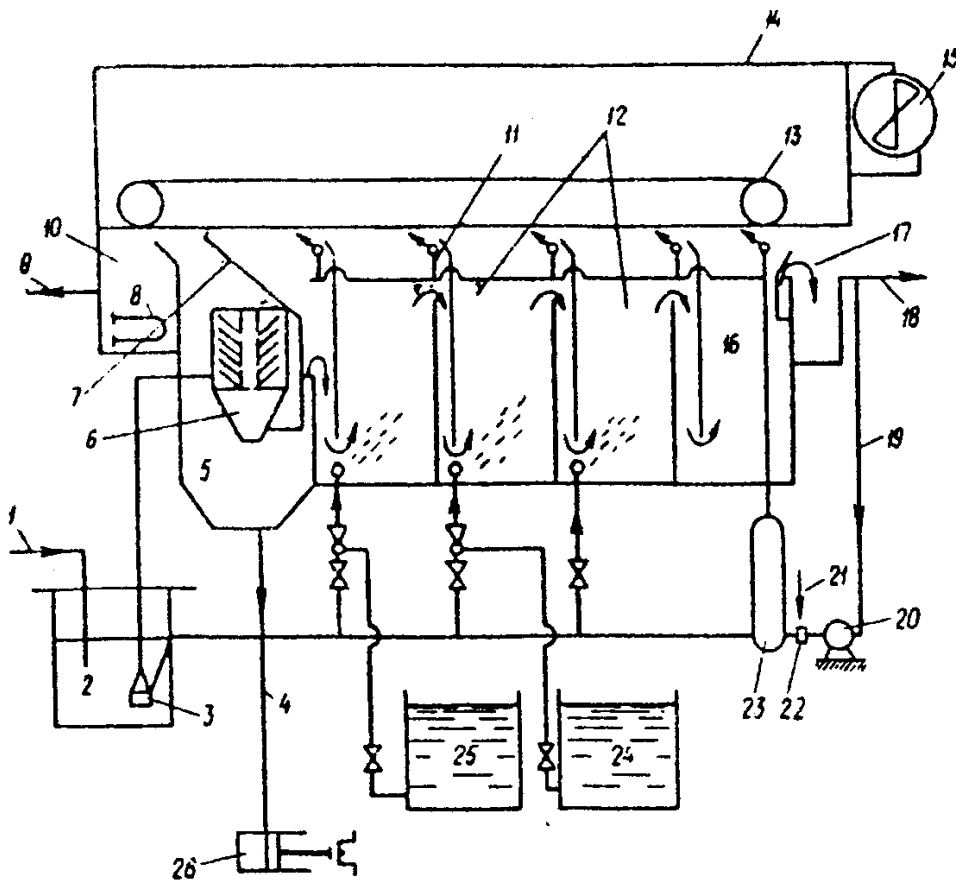


Рис. 16. Схема установки НФ-10 для очистки сточных вод от нефтепродуктов:

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 отстаивания; 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

Применение установок типа НФ-10 позволяет сократить потери всплывшего нефтепродукта от испарения, уменьшить занимаемую очистными сооружениями площадь и время очистки 1 м³ стоков, сократить капитальные затраты на комплекс очистных сооружений и снизить загрязнение окружающей среды.

Экономический эффект от внедрения НФ-10 получен за счет сбора уловленного нефтепродукта и повторного использования очищенной воды.

Одна из эксплуатируемых в Швейцарии установок /194/ для очистки нефтесодержащих сточных вод, сбрасываемых близлежащими нефтехранилищами и гаражами, состоит из двух сборных резервуаров (емкостью 20 м³), шламосборника (7 м³), силового барабана (производительность 5 м³/ч), отстойника-нефтеловушки (емкость 12 м³), ленточного фильтра и ультрафильтрационной установки с 10 модулями по 18 трубок с мембранами в каждом модуле. Общая площадь мембран 16 м² (производительность установки 500 л/ч). В сборных резервуарах происходит отделение грубодисперсных примесей, более мелкие взвешенные вещества задерживаются в отстойнике и на ленточном фильтре. Установка позволяет очищать около 700 м³ сточных вод с утилизацией до 20 м³ минеральных масел. Очищенная вода сбрасывается в канализационную сеть, образующийся шлам обычно захороняют (см. также 195, 196).

Отличительной особенностью системы извлечения нефтепродуктов из ливневых стоков /197/, состоящей из отстойника - усреднителя, отстойника - сепаратора предочистки и сепаратора тонкой очистки, является использование в последнем фильтра - коагулятора и порошка из нержавеющей стали (марки ПХ18415-2е, диаметром 0,4-0,6 мм). Нефтепродукты задерживаются на порошке и выходят из насыпного слоя крупными каплями.

По мере накопления в верхней части отстойника они выводятся в специальные емкости для сбора нефтепродуктов. Вода выходит из нижней части отстойника, причем она практически не содержит нефтепродуктов даже в виде микроэмульсий. Постепенно пористость порошка из-за взвесей уменьшается, что ведет к увеличению гидравлического сопротивления слоя, снижению производительности и ухудшению качества очистки. Для восстановления свойств насыпного слоя и удаления взвесей проводится пульсационная регенерация его.

Выделенные нефтепродукты практически не содержат воды и могут быть использованы как топливо, очищенная вода - для технических целей (см. также /84/).

5.2. Очистка сточных вод ремонтно-механических заводов Госагропрома

Представляется целесообразным рассмотреть схему очистки стоков ремонтно-механических предприятий из работы /122/. Только на Украине, отмечает автор, ремонтно-механические заводы и ремонтно - транспортные предприятия ежегодно сбрасывают 250-350 тыс.м³/год стоков с концентрациями загрязнений (тяжелые металлы, нефтепродукты, масла и др.), превышающими ПДК.

Используемые для очистки таких стоков установки, работающие по методу электрокоагуляции, наиболее экономичны для небольших расходов воды, содержащих указанные загрязнения. Однако при резких колебаниях концентраций загрязняющих примесей и расходов стоков, имеющих место на небольших предприятиях, в электрохимических установках процесс очистки не удается провести эффективно. После обработки стоков для их осветления требуются значительные емкости.

В работе /122/ представлена усовершенствованная схема очистки стоков, внедренная на некоторых ремонтно-механических заводах Украины (рис. 17). Основная часть схемы - комбинированная многокамерная электрохимическая установка, включающая электродную камеру, реакционную, флотационную и в отдельных случаях камеру фильтрования.

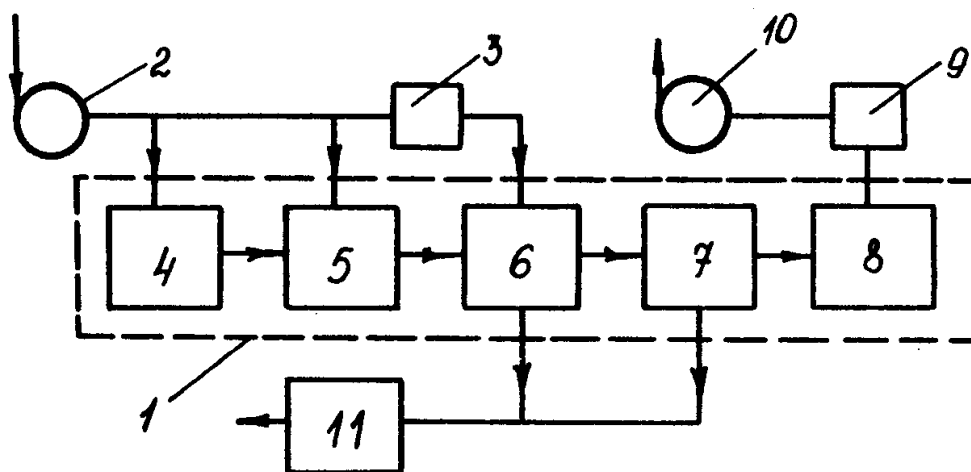


Рис. 17. Общая технологическая схема многофункциональных установок электрохимической очистки стоков ремонтно-механических заводов:

1 - корпус установки; 2 - насос подачи стоков на очистку; 3 - сатуратор; 4 - электрогенератор реагента-восстановителя, коагулянта и газа; 5 - реакционная камера; 6 - флотационная камера; 7 - отстойная камера; 8 - камера фильтрования; 9 - сборник очищенной воды; 10 - насос возврата воды; 11 - узел обработки осадка

Отмечается, что установка компактна, отсутствует применение реагентов, нет вторичного засоления обработанной воды, осуществление процесса очистки стоков не сложно. Стоимость очистки 1 м^3 воды на такой установке составляет 0,18 - 0,20 рублей.

Для выделения тяжелых металлов воду подвергают электрохимической обработке с алюминиевыми электродами. Интенсификация процесса была достигнута при использовании различных технологических и конструктивных приемов (конструктивные - устройство перфорированных диафрагм, струенаправляющих конусов и др., технологические - изменение удельного расхода тока, ввод ПАВ, электролитов).

Исследования процессов осветления стоков после их электрохимической обработки показали, что в осветленной воде остается значительное количество масел и коагулянта. Для удаления этих загрязнений был использован метод электрофлотационной доочистки стоков с использованием нерастворимых анодов, при этом электродную систему размещали в нижней части флотокамеры, чтобы обеспечить коалесценцию частиц масла и снижения нагрузки на пузырьки газа. Конструктивные изменения на этой стадии очистки (установление конусных и плоских диафрагм) обеспечивают более эффективное удаление флотошлама в пенный слой.

Дальнейшее совершенствование процесса обработки стоков и конструкции установки заключалось в дополнительном включении в состав установки камеры фильтрования с плавающей загрузкой.

Промышленные испытания и последующая эксплуатация установки для электрохимической очистки сточных вод от масел (включая камеру фильтрования) показали, что в условиях значительного колебания концентрации масел из-за частых перерывов в работе технологического оборудования, что характерно для небольших ремонтных предприятий, установка обеспечивает высокий эффект очистки и позволяет повторно использовать очищенную воду для мойки оборудования и транспорта.

Для очистки стоков гальванических участков ремонтно-механических заводов на разработанной установке рекомендуются следующие технологические параметры: гидравлическая

нагрузка на флотокамеру 3-4 м³/м²·ч, на отстойную камеру 1-3 м³/м²·ч, удельный расход электроэнергии в режиме электрокоагуляции при очистке хромосодержащих стоков составляет 1,2 - 7,5 кВт·ч/м³, в режиме напорной флотации 0,7 - 1,5 кВт·ч/м³, расход металла 1,2 - 4 масс.ч. на 1 масс.ч., содержащегося в воде хрома (VI) - (III). Регенерация фильтрующей загрузки производится через 8 - 10 ч с интенсивностью водовоздушной промывки 15-20 л/м²·с.

При очистке маслосодержащих сточных вод параметры установки следующие: производительность 2-4 м³/ч, исходная концентрация нефтепродуктов 0-6 г/л; гидравлическая нагрузка 1,5 - 3 м³/м²·ч; расход тока - 200 - 400 мА/дм³; скорость фильтрации - 3 - 5 м³/ч. Отметим еще раз, что электрофлотационная обработка маслосодержащих стоков осуществляется после их предварительной электрокоагуляционной обработки с целью повышения эффекта осветления воды и экономичности процесса.

Таким образом, по данным работы /122/, внедрение многокамерного комбинированного аппарата для очистки сточных вод ремонтно-механических заводов с использованием процессов электрофлотации, электрогенерирования реагентов и коагулянтов, химического восстановления и осаждения, флотации, седиментации и фильтрования на двух предприятиях составляет 28,3 тыс. рублей, а внедрение комбинированных установок на ремонтных предприятиях системы Госагропрома только на Украине может дать экономический эффект более 2 млн рублей.

5.3. Очистка сточных вод центра технологического обслуживания автомобилей

Создание бессточной системы оборотного водоснабжения на станциях технического обслуживания автомобилей (на примере спецавтоцентра ВАЗа) является экономически выгодным.

В настоящее время спецавтоцентры ВАЗа (САЦ) построены во всех областных центрах страны по типовым проектам и рассчитаны на обслуживание 11 тыс. автомобилей в год. Такой центр использует на технические нужды ежесуточно 948 м³ пресной воды, из которых 494 м³/сут. воды из городского водопровода и 454 м³/сут. оборотной воды, прошедшей очистку на очистных сооружениях, расположенных на территории САЦ. В технологических процессах теряется 36 м³/сут. воды, на очистные сооружения поступает 912, а в городскую канализацию сбрасывается 458 м³/сут. воды. Вода после очистки, несмотря на значительное содержание нефтепродуктов и взвешенных частиц, может быть использована для мойки днищ автомобиля.

Взамен существующей системы неполной очистки стоков по схеме, включающей песколовку, первичный отстойник, бензомаслоуловитель и вторичный отстойник, предложена технология очистки, позволяющая использовать очищенную воду по замкнутому циклу (рис. 18 /5/).

Недостатками существующей схемы являются: повышенное содержание в очищенной воде весной и осенью масел (до 100 мг/л) и взвешенных веществ (до 180 мг/л); отсутствие постоянной системы удаления осадка из вторичного отстойника, плохо отработан сбор масел из отстойников.

По схеме полной очистки стоков (рис. 18) исходная вода поступает в песколовку 1, а затем в горизонтальный отстойник 2, где происходит выпадение в осадок основной массы взвешенных веществ и всплытие масел. Далее насосом 3 вода подается в электрофлотационный аппарат 4, после чего проходит очистку на фильтре 5, загруженном гранулами вспененного полистирола, и собирается в резервуаре чистой воды 6. Очищенная вода насосами 7 подается в систему оборотного водоснабжения.

Песок из песколовки переносится гидроэлеваторами 8 на гидроциклон 9, где обезвоживается, собирается и вывозится на строительные площадки. Отделившаяся вода направляется в отстойник.

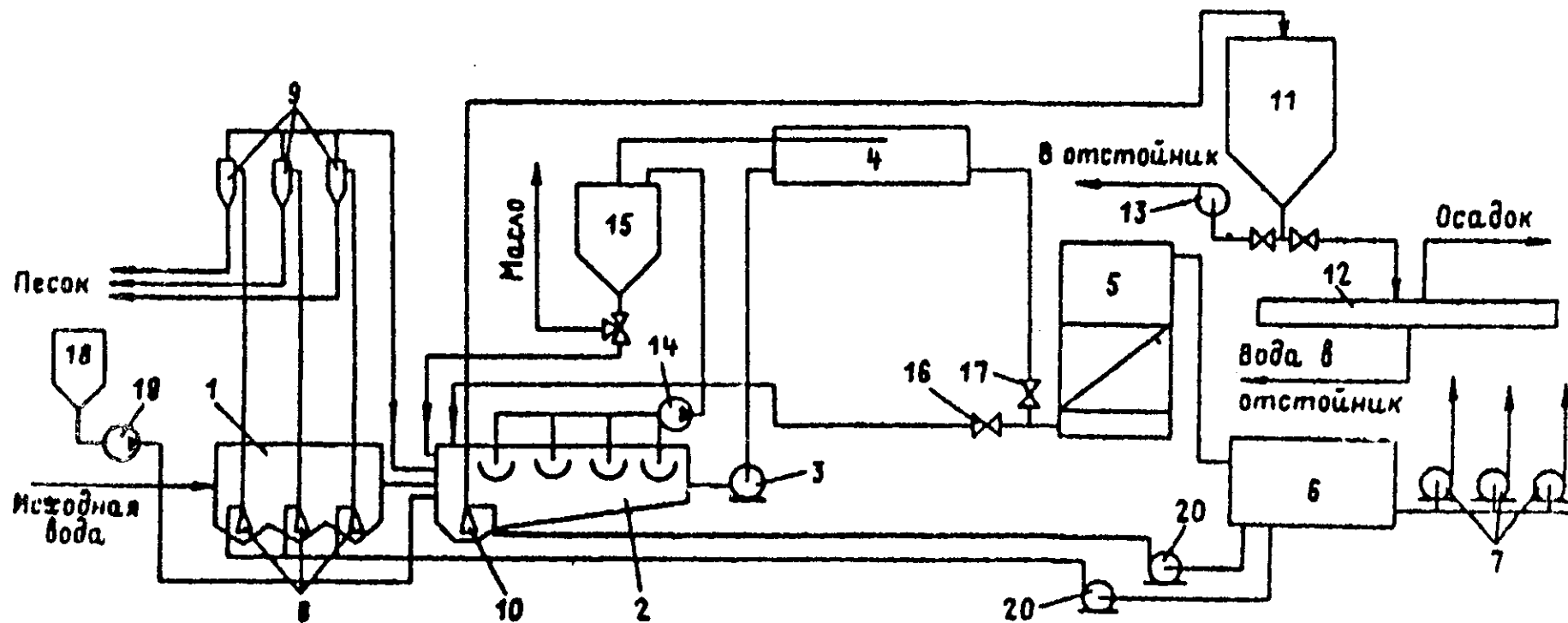


Рис. 18. Схема полной очистки сточных вод САЦ:

1 - песколовка; 2 - горизонтальный отстойник; 3 - насос; 4 - электрофлотационный аппарат; 5 - фильтр; 6 - резервуар чистой воды; 7 - насос; 8 - гидроэлеваторы; 9 - гидроциклон; 10 - гидроэлеватор; 11 - илоуплотнитель; 12 - иловая площадка; 13 - насос; 14 - насос; 15 - маслосборник; 16 и 17 - задвижки

Осадок из отстойника гидроэлеватором 10 подается в илоуплотнитель 11, где уплотняется, и выгружается на иловую площадку 12. Отстоявшаяся вода перекачивается насосом 13 в отстойник. Вода, собранная дренажом иловой площадки, также подается на очистку, а подсохший ил (влажностью 60-80%) собирается и вывозится.

Масла из отстойника и электрофлотатора насосом 14 откачиваются в маслосборник 15, где обезвоживаются и направляются на регенерацию.

Для обеспечения стабильной работы очистных сооружений при поступлении на очистку воды с повышенным содержанием взвешенных веществ (до 2000 мг/л), что может произойти во время сброса промывной воды с фильтра и воды с гидроциклонов, в отстойник подается в эти моменты из расходного бака 18 насосом 19 раствор катионного флокулянта ВА-2 (доза 0,5 - 1 мг/л), для укрупнения глинистых и гумусовых веществ без минеральных коагулянтов. Смыв осадка в песколовке 1 и отстойнике 2 производится с помощью насосов 20.

Испытания пилотной установки по описанной технологии показали (табл. 9), что очищенная вода удовлетворяет требованиям, предъявляемым к оборотной воде для предприятий подобного типа.

Для очистки сточных вод небольших автохозяйств может быть использована установка "Кристалл" /7/, в которой для удаления нефтепродуктов используются блоки фильтров, заполненных отходами производства нетканых полимерных материалов (рис. 19).

После израсходования поглотительной способности фильтрующей загрузки она легко заменяется на новую.

ВНИИВОДГЕО был выполнен проект схемы водоснабжения для КАМАЗа производительностью 80 м³/ч /198/, при этом мойка двигателей водой под высоким давлением обеспечивала высокую эффективность, производительность и экономичность.

Очистка стоков производилась в обычных сооружениях (рис. 20).

Очистные сооружения располагаются на площадке 350 м² и включают полочный отстойник, напорный флотатор с рециркуляцией части расхода, песчаный и пенополиуретановый фильтры.

Т а б л и ц а 9

Результаты очистки сточных вод центра технического обслуживания автомобилей /5/

| Показатели | Сточная вода | |
|---------------------------|--------------|---------------|
| | до очистки | после очистки |
| Взвешенные вещества, мг/л | 20-2000 | 6 |
| Эфирорастворимые, мг/л | 20-900 | 2 |
| Запах, балл | До 5 | До 3 |
| Цвет | До черного | бесцв. |
| pH | 7,5 | 7,6 |
| Жесткость общ., мг-экв/л | 2 | 2 |
| Сухой остаток, мг/л | 250 | 250 |
| Cl-, мг/л | 22 | 20 |
| Окисляемость | | |
| перманганатная, мг/л | 45 | 12 |
| XПК, мг/л | 140 | 40 |
| БПК полн., мг/л | 60 | 18 |
| Биогенные элементы, мг/л | - | - |
| Тетразилсвинец, мг/л | 0,1 | Отсутствует |

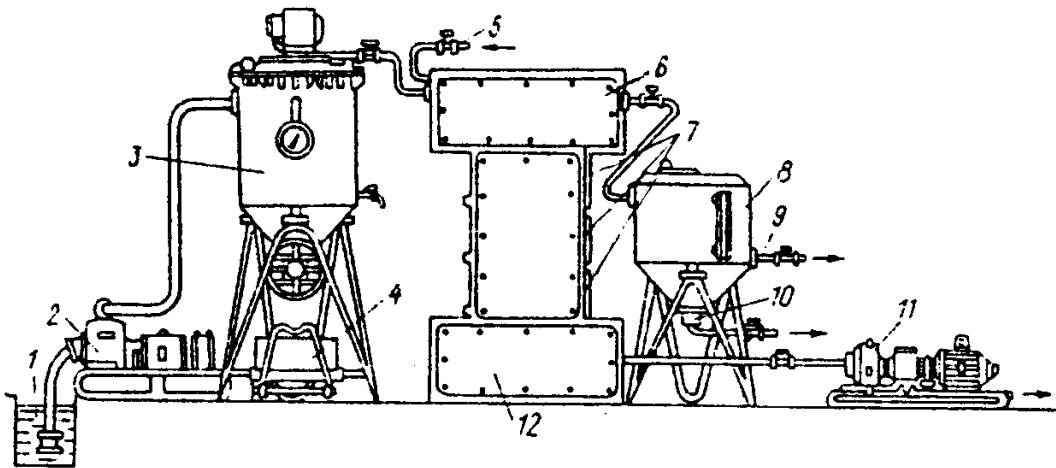


Рис. 19. Установка "Кристалл" для очистки сточных вод автохозяйств:

1 - резервуар для сточных вод, поступающих с мойки автотранспорта; 2 - насос; 3 - виброфильтр; 4 - сборник осадка; 5 - трубопровод сжатого воздуха; 6 - коалесцирующий фильтр; 7 - блоки фильтра доочистки из нетканых материалов; 8 - сборник нефтеотходов; 9 - труба подачи нефтеотходов на сжигание; 10 - патрубок для слива воды; 11 - насос подачи воды на повторное использование; 12 - резервуар очищенной воды

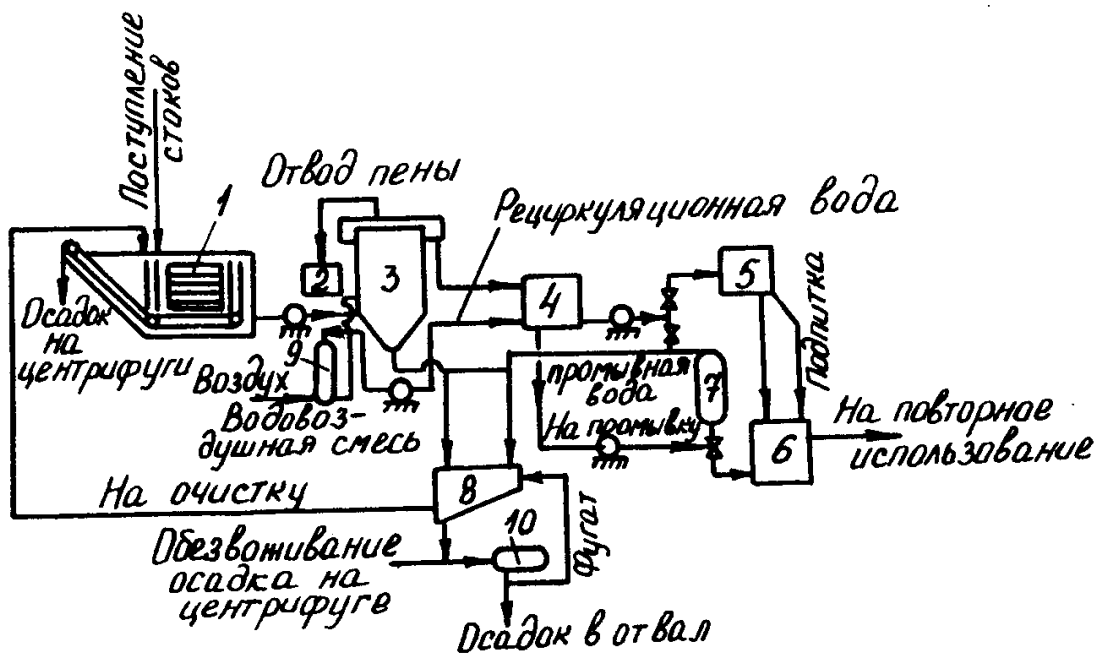


Рис. 20. Схема опытно-промышленного сооружения для очистки сточных вод поточных линий мойки двигателей на КАМАЗе:

1 - полочный отстойник; 2 - бак для сбора пены; 3 - флотатор; 4 - промежуточный бак; 5 - пенополиуретановые фильтры; 6 - резервуар чистой воды; 7 - кварцевый фильтр; 8 - резервуар промывных вод; 9 - сатуратор; 10 - центрифуга

Отстойник рассчитан на выделение крупных частиц и располагается под моечными машинами, что обеспечивает самотечную подачу стоков. Отстойник оборудован механизмом и транспортером для выгрузки осадка в бункер. Высота ярусов в отстойнике 100 мм, угол наклона 60 градусов. Совмещенность отстойника и приемной камеры позволила первую ступень очистки сделать компактной. Удаление масло- и нефтепродуктов в отстойнике механизировано. Флотатор рассчитан на 30-минутное пребывание воды, эффективность его работы по нефтепродуктам до 60%, по взвешенным веществам до 70%. Для обеспечения стабильного качества воды в схему включены песчаные и пенополиуретановые фильтры. Скорость фильтрации 10-15 м/ч, продолжительность фильтрации 16 ч. Узел обработки осадка состоит из двух аппаратов: открытого гидроциклона и центрифуги периодического действия. Схема обеспечивает остаточное содержание взвесей в очищенной воде не более 10 мг/л, нефтепродуктов - 3-5 мг/л. Расход воды - 40 м³/ч.

5.4. Очистка сточных вод от тетраэтилсвинца

При хранении на нефтебазах этилированных бензинов неизбежно происходит загрязнение сточных вод тетраэтилсвинцом (ТЭС). Это происходит при утечках бензина, который смывается дождевыми водами с обвалованных территорий резервуарных парков, сливноналивных эстакад и площадок. Наряду с этим этилированные воды поступают во время мытья резервуаров, полива производственных помещений, слива отстойных (подтоварных) вод из резервуаров с этилированным бензином. Содержание ТЭС в сточных водах может достигнуть 1-2 мг/л.

Высокая токсичность ТЭС, исключая его сброс в водоемы, обуславливает необходимость сооружения специальной канализации для сбора и нейтрализации этилсодержащих стоков.

Этилированные стоки могут быть очищены хлорированием, экстракцией неэтилированными бензинами, озонированием и методом естественного разложения /1, 3, 7/.

Основные элементы установки для хлорирования сточных вод газообразным хлором или хлорсодержащими реагентами - узел приготовления реагентов и контактные резервуары с перемешивающим устройством (рис. 21). Расход хлорной извести составляет 1 - 1,3 кг/м³ сточной воды. При обработке стоков хлорной известью выпадает свинец, переходя из органической формы соединения в минеральную. Для окончательной очистки от ТЭС хлорированные стоки отстаивают в течение 5 - 10 суток.

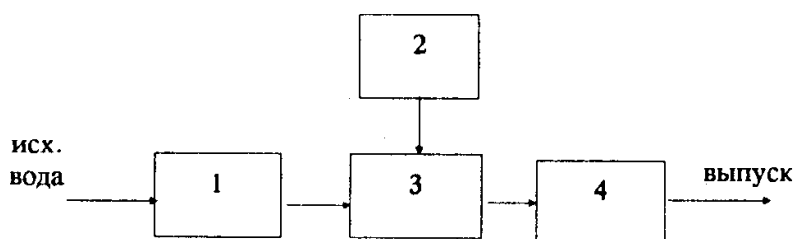


Рис. 21. Схема очистки сточных вод, содержащих ТЭС, хлорной известью:

1 - резервуар для приема сточных вод; 2 - узел приготовления раствора хлорной извести; 3 - смеситель; 4 - контактный аппарат

Выделение ТЭС экстрагированием неэтилированным бензином проводят при соотношении бензина и воды 1:25 последовательно в три стадии (три отстойника), причем в каждую ступень подают 1/3 свежего экстракта. После третьего отстойника сточные воды направляются на дополнительный отстой в открытые отстойники. Отработанный реагент идет в сборник этилированного бензина, а остаточный реагент из открытых отстойников вновь поступает в приемный резервуар сточных вод. Эффективность работы установки зависит от исходного содержания тетраэтилсвинца в сточной воде /199, 200/.

Наибольшее практическое применение находит метод озонирования стоков, содержащих ТЭС. Озон обладает высокой реакционной способностью и обеспечивает эффект очистки до 99%, что привлекло внимание отечественных и зарубежных специалистов к данному направлению. Для получения озона применяют выпускаемые промышленностью озонаторы типа ПО производительностью от 0,25 до 1 кг/ч озона. Расход озона зависит от содержания ТЭС в очищаемой воде. Для более экономичного расхода озона рекомендуется комбинированная схема очистки, где на первой ступени производится коагуляция или флокуляция взвеси. В качестве коагулянтов и флокулянтов используются гидроокись кальция, сернокислый алюминий, полиакриламид. Образующийся шлам отделяется в процессе флотации или фильтрации. На второй ступени осветления вода обрабатывается озоном, предпочтительнее на поверхности адсорбента (например, активированного угля или активированного угля с катализатором, состоящим из окиси железа и алюминия). Такая обработка способствует снижению содержания примесей до санитарных норм.

Более распространено в последнее время озонирование в присутствии твердого сорбента катализатора - силикагеля (**рис. 22**). При очистке по этому методу в воду не выпадают ни органические, ни минеральные продукты, образующиеся при окислении ТЭС, а также минеральный свинец, находящийся в очищаемой воде. Степень очистки при этом методе достигает 100%. Для обеспечения эффективной работы установки необходимо отсутствие в очищаемой воде эмульсий нефтепродуктов и механических примесей. Обычно очищенная от ТЭС вода после контактного аппарата, перед спуском в водоемы или коллекторы канализации, проходит через фильтр для очистки от механических примесей катализатора, а отработанная озонозодушная смесь после очистки на фильтре выбрасывается в атмосферу.

Эффективен метод удаления органических соединений свинца из сточных вод, заключающийся в переводе свинца в нерастворимое состояние с последующей сорбцией его на активированном угле. Вообще органические соединения свинца можно выделять из стоков сорбцией на активных углях. При оптимальных параметрах процесса концентрация свинца снижается на 96-98,5% /199/.

Если стоки содержат тяжелые металлы, то применяют комбинированные фильтры - сорбенты: сточную воду пропускают через катионообменную колонку с гранулами невоспученного вермикулита или активированного угля. При больших концентрациях ионов тяжелых металлов (в том числе свинца) производят ступенчатое выведение примесного иона. При этом в сточную воду добавляют щавелевую кислоту, осадок отделяют, а очищенную воду пропускают через колонку с ионообменной смолой до полной очистки от металлов /200/. Возможно также использование электрохимических методов очистки не только от нефтепродуктов, но и от токсических металлов и неорганических соединений /201/.

Представленные примеры объединены тем, что в схемах, включающих те или иные традиционные методы, что-либо усовершенствовано (конструкция установки или какого-либо узла схемы, использование новых реагентов, фильтрующих загрузок, сорбентов и т.д.), ибо для каждого конкретного случая проектирование очистных сооружений осуществляется на основании технико-экономических расчетов, учитывающих многие факторы. Например, экономичность очистных сооружений наряду с учетом территориального фактора (рекомендация строить локальные очистные сооружения для удаленных друг от друга одинаковых предприятий), стоимости оборудования, эксплуатационных расходов и других показателей, определяется также возможностью утилизации загрязняющих веществ, в частности, нефтепродуктов.

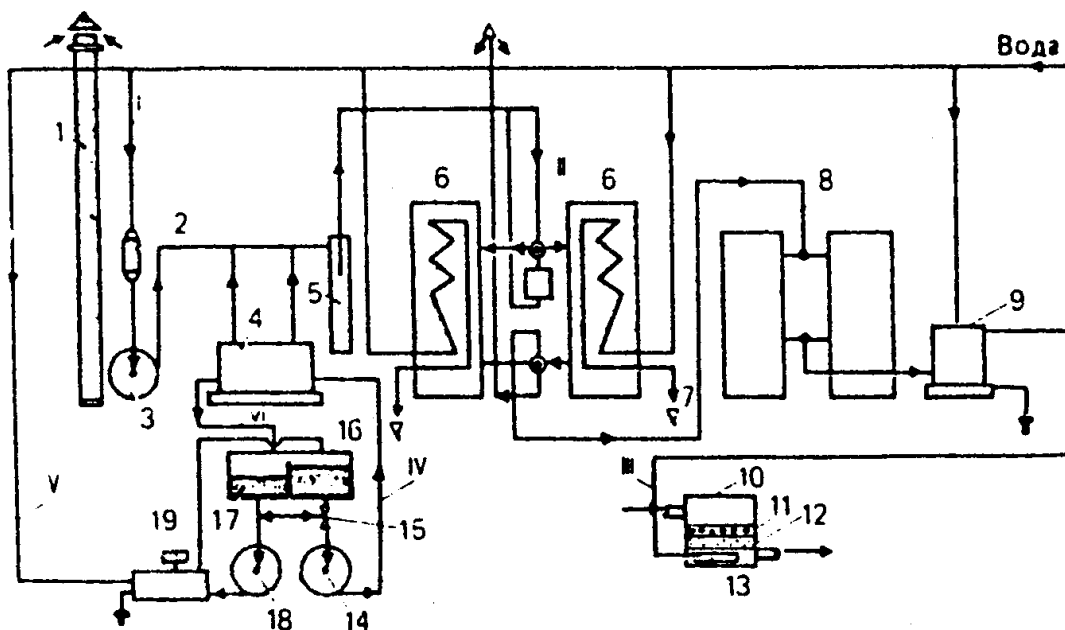


Рис. 22. Схема озонаторной установки:

1 - воздухозаборная шахта; 2 - фильтр; 3 - воздуходувка; 4 - теплообменники; 5 - водоотделитель; 6 - установки для осушки воздуха; 7 - канализация; 8 - блок фильтров; 9 - котлы-озонаторы, установки первичного озонирования; 10 - контактная камера озонирования; 11 - загрузка из силикагеля; 12 - загрузка из фарфоровых колец Рашига; 13 - пористая распределительная труба; 14, 18 - насосы охлажденного и нагретого рассола; 15 - трехходовой клапан; 16, 17 - баки для охлажденного и нагретого рассола; I - атмосферный воздух; II - воздух на регенерацию адсорбентов; III - озоноздушная смесь; IV - охлажденный рассол; V - хозяйственно-питьевая вода; VI - нагретый рассол

Отметим, что основной метод очистки (отстаивание в отстойниках, нефтеловушках или маслобензоуловителях), обеспечивающий задержание 90-98% нефтепродуктов, не позволяет их использовать без дополнительной обработки, так как, во-первых, они содержат до 50% воды, а во-вторых, - значительное количество посторонних примесей. При этом весьма сложной задачей является использование нефтепродуктов, содержащихся в осадках сточных вод, задержанных очистными сооружениями /193/.

Регенерация уловленных нефтепродуктов в коагуляторах и флотаторах затруднительна из-за необходимости использования реагентов. При фильтрации и сорбции утилизация также затруднена. Перспективным методом в данном отношении является, например, метод коалесценции, об испытании которого при очистке сточных вод сообщили авторы работы /202/. В качестве коалесцирующих загрузок применяли полиэтилен, полипропилен и другие полимерные материалы в виде гранул, зерен и т.д. Выделенные нефтепродукты имели минимальную обводненность, что способствовало их утилизации без дополнительной обработки, а использование коалесцирующего фильтра с гидрофобизированной песчаной загрузкой (кварцевый песок после специальной термохимической обработки) обеспечивало степень выделения нефтепродуктов 98,3%.

Авторы /202/ подчеркивают, что существенная особенность коалесцирующего фильтра - весьма высокая устойчивость его работы при изменении концентрации нефтепродуктов в сточных водах в очень широком диапазоне. К тому же метод коалесценции по сравнению с традиционными (отстаиванием, флотацией) в наибольшей степени отвечает требованиям, предъявляемым к регенерационным методам /56/.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Необходимость улучшения использования в стране водных ресурсов требует резкого наращивания объемов оборотного водоснабжения, а также очистки сточных вод до уровней содержания примесей, позволяющих сброс стоков в водоемы. Важное значение в связи с этим приобретает очистка промышленных сточных вод от нефти и нефтепродуктов, которые, по данным ЮНЕСКО, относятся к числу десяти наиболее опасных загрязнителей окружающей среды.

Наряду с крупными водоемкими нефтеперерабатывающими и нефтехимическими заводами, машиностроительными и другими предприятиями, генерирующими достаточно огромный поток нефтесодержащих сточных вод, но в то же время в большей степени охваченными оборотным водоснабжением, существуют многочисленные небольшие предприятия типа авторемонтных заводов, центров обслуживания автомобилей, нефтебаз и других, очистка нефтесодержащих стоков которых является актуальной проблемой.

Особенно велик объем условно чистых сточных вод предприятий и дождевых вод, содержащих нефтепродукты в относительно небольших концентрациях. Именно на небольших предприятиях чаще всего отсутствует полная, а зачастую даже частичная очистка сточных вод, результатом чего является сброс в водоемы неочищенных стоков, загрязненных нефтепродуктами, маслами, тетраэтилсвинцом, неорганическими и другими соединениями, являющимися токсикантами для водных биоценозов.

Очистка промышленных стоков сложна и трудоемка, несмотря на наличие разнообразных эффективных методов. Некоторые традиционные механические, физико-химические и биохимические методы очистки нефтесодержащих стоков представлены в обзоре, даны примеры конкретных технологий очистки стоков. Но следует отметить, что нет универсальных схем очистки. Как показывает опыт, при проектировании конкретных очистных технологий в расчет должны приниматься определенные и конкретные показатели. Наряду с другими, учитываются территориальные, часто финансовые и эксплуатационные возможности. Так, например, использование в схемах очистки нефтесодержащих стоков для коагуляции, флотации, фильтрации возможных недорогих местных реагентов и фильтрующих загрузок может помочь достаточно эффективно решать проблему стоков, не только для повторного использования их после очистки, но и при достижении регламентированного (ПДК) уровня загрязнений сброса очищенных стоков в городскую канализацию и даже в поверхностные воды водоемов.

Следует отметить, что после существующих очистных сооружений (отстойники, фильтры, коагуляторы, флотаторы) концентрации нефтепродуктов в воде составляют от 2-3 до 5-15 мг/л, что требует разбавления, так как при сбросе стоков в водоемы в черте города концентрации нефтепродуктов в них должны соответствовать допустимым концентрациям (ПДК) нефтепродуктов в воде водоемов, что составляет 0,3 мг/л в водоемах хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования и 0,01-0,05 мг/л в водоемах рыбохозяйственного назначения.

Возможно лишь использование эффективных фильтрующих загрузок типа активированных углей и ультрафильтрационных методов глубокой очистки позволит достигать допустимых остаточных концентраций примесей в воде. Но такая очистка сопровождается дополнительными затратами /203/. Поэтому, как отмечает автор /204/, несовершенная очистка

сточных вод до определенного уровня загрязнений - мера зачастую вынужденная, но все-таки лучшая, чем сброс вообще неочищенных стоков.

Специалисты Великобритании и других стран после обсуждения проблем загрязнения и очистки нефтесодержащих стоков выступили с предложением разработки международных рекомендаций в отношении методов мониторинга и анализа нефтезагрязнений вод /205/.

Как отмечено в /204, 206/, основные элементы новой генеральной концепции охраны от загрязнений водоемов СССР: 1) недопустимость использования естественных водоемов в качестве приемников сточных вод; 2) переход от контроля за уровнем загрязнения водоемов к управлению качеством воды; 3) рациональное, экономичное использование пресной воды с помощью научно обоснованных норм потребления в промышленности и т.д.; 4) максимальное снижение общего количества сточных вод, степени их загрязнения, а также предельное сокращение сброса в водоемы даже очищенных сточных вод; 5) переход от нормирования качества воды в водоемах к регулированию качества и состава сточных вод, определению допустимого содержания загрязнений в очищенных стоках; 6) контроль и надзор не только за уровнем загрязнения водоемов, но и за внедрением технической политики в области комплексного использования охраны водных ресурсов.

Среди основных путей реализации новой генеральной концепции первостепенное стратегическое значение приобретает введение лимитов водопотребления и нормативов платы как за чистую воду, так и за сброс загрязненных вод, а также введение единой общегосударственной службы контроля качества воды.

В связи с вышесказанным внедрение эффективных схем очистки нефтесодержащих стоков, в том числе на предприятиях с относительно небольшим объемом водопотребления, может оказаться дешевле государственных штрафных санкций.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пономарев В.Г., Иоакимис Э.Г., Монгайт И.Л. Очистка сточных вод нефтеперерабатывающих заводов. - М.: Химия, 1985. - 256 с.
2. Израэль Ю.А., Цыбань А.В. Антропогенная экология океана. - Л.: Гидрометеоздат, 1989. - 528 с.
3. Стахов Е.А. Очистка нефтесодержащих сточных вод предприятий хранения и транспорта нефтепродуктов. - Л.: Недра, 1983. - 263 с.
4. Методическое руководство по анализу сточных вод нефтеперерабатывающих и нефтехимических заводов. - М.: Миннефтехимпром СССР, 1977. - 594 с.
5. Очистка сточных вод от нефтепродуктов, жиров и белков (основы технологии) /Мархасин И.Л., Измайлова В.Н., Утяшева Л.Х. и др.; Под ред. акад. И.В. Петрянова-Соколова. - М.: ВИНТИ, 1988. - Т. 20. - 176 с. - (Итоги науки и техники. Сер. Охрана природы и воспроизводство природных ресурсов).
6. Грушко Я.М. Вредные органические соединения в промышленных сточных водах: Справочник. - Л.: Химия, 1982. - 276 с. - (Итоги науки и техники. Сер. Охрана природы и воспроизводство природных ресурсов).
7. Яковлев В.С. Хранение нефтепродуктов. Проблемы защиты окружающей среды. - М.: Химия, 1987. - 152 с.
8. Методика биологических исследований по водной токсикологии. - М.: Наука, 1971. - 388 с.
9. Влияние окружающей среды на здоровье человека / ВОЗ. - Женева, 1974. - 410 с.
10. Правила охраны поверхностных вод от загрязнения сточными водами. - М.: Изд-во Министерства мелиорации и вод. хоз-ва СССР, Министерства здравоохранения СССР и Министерства рыбного хоз-ва СССР, 1975. - 38 с.
11. Аналитические методы определения и очистки водных растворов от нефтепродуктов: Библиогр. указ. N 25720/ ГПНТБ СО АН СССР. - Новосибирск, 1989.
12. Дмитриев М.Т., Казнина Н.Н., Пинигина Н.А. Санитарно-химический анализ загрязняющих веществ в окружающей среде: Справ. изд. - М.: Химия, 1989. - 368 с.
13. Новиков Ю.В., Ласточкина К.О, Болдина З.Н. Методы исследования качества воды водоемов. - М.: Медицина, 1990. - 399 с.
14. Некоторые нефтепродукты: Гигиенические критерии состояния окружающей среды. - Женева: ВОЗ, 1986. - 157 с.
15. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. - М.: Химия, 1984. - 448 с.
16. Терлецкая А.В. Развитие в 1988 году методов анализа воды // Химия и технология воды. - 1988. - Т. 11, N 12. - С. 1075-1109.
17. Семенов А.Д., Стародомская А.Г., Павленко Л.Ф. Количественное определение нефтепродуктов в водах // Методы анализа природных и сточных вод. Проблемы аналитической химии. - Т.5. - М.: Наука, 1977. - С. 203-220.
18. Коренман Я.И., Сельманщук Н.И. Концентрирование следов нефтепродуктов при анализе вод // Концентрирование следов органических соединений. Проблемы аналитической химии. - Т. 10. - М.: Наука, 1990. - С. 221-228.
19. Thomas O.V., Stopk J.R., Lammert S.L. The chromatographic and GC/MS analysis of organic priority pollutants in water // J. Chromatogr. Sci. - 1980. - Vol.18. - P. 583-593.

20. Орадовский С.Г., Лятиев Г.Г. Система идентификации нефтяного загрязнения моря // *Материалы Всесоюзного научного симпозиума "Океанографические аспекты охраны морей и океанов от химических загрязнений"*, Одесса, 3-6 окт., 1988 г. - М., 1990. - С. 38-43.
21. Сумская А.И. Методы концентрирования и анализа нефтепродуктов, содержащихся в сточных водах нефтеперерабатывающих заводов // *Тезисы докладов Всесоюзной конференции "Методы анализа объектов окружающей среды"*, Москва, 27-29 сент. 1983 г. - М.: Наука, 1983. - С. 62.
22. *Standard methods for examination of water and wastewater.* - Washington, 1976. - 513 p.
23. *Official methods of analysis of the association of official analytical chemists* / Ed.S.Williams. - Arlington, 1984. - 503 p.
24. Sedivy J. Stanoveni ropnych latek ve vode a pude // *Ucel. publ. VUV, Praha.* - 1984. - N 10. - S. 7-205.
25. Кимстач В.А., Винников Ю.Я., Стародомская А.Г. Состояние и перспективы развития методов аналитического контроля поверхностных вод суши / *Гидрохимические материалы.* Т. 105. Методы исследования и контроля химического состава природных и сточных вод. - Л.: Гидрометеиздат, 1989. - С. 3-13.
26. ГОСТ 17.1.4.01-80. Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к методам определения нефтепродуктов в природных и сточных водах. - 2-е изд. - М.: Изд-во стандартов, 1986. - 3 с.
27. ГОСТ 17.1.5.04-81. Охрана природы. Гидросфера. Приборы и устройства для отбора, первичной обработки и хранения проб природных вод. - М.: Изд-во стандартов, 1982 (дополнения 1987 г.). - 6 с.
28. ГОСТ 17.1.5.03-81. Охрана природы. Гидросфера. Анализаторы общего органического углерода в природных водах. - М.: Изд-во стандартов, 1987. - 6 с.
29. *Standard methods for the analysis of oils, fats and derivatives* // *Pure and Appl. Chem.* - 1982. - Vol. 54, N 6. - P. 1257-1295.
30. Tesar J., Kubelka V. Stasoveny organickych latek ropneho puvodu ve vodach // *Chem. Listy.* - 1988. - Vol. 82, N 7. - P. 673-698.
31. ГХ-определение летучих фенолов и нефтепродуктов в воде с пробоотбором на импрегнированный твердый сорбент / Коренман Я.И., Алымова А.Т., Глушкова Е.В., Чурсина Е.М. // *Экологические и технологические аспекты обезвреживания промышленных выбросов полимерных производств: Тез. докл., 15-17 февр. 1990 г. - Черкассы, 1990. - С. 34-35.*
32. *Chemical analysis of water and wastewater organics* / Mary E.Nubbel, V. Dean Adams, Richard Y.Watts, Yvette Robinet Clark // *J. Water Pollution Control Federation.* - 1989. - Vol. 61, N 6. - P. 755-779.
33. *A review of the use of XAD resins to concentrate organic compounds in water* / Daignault S.A., Neot Dik, Williams D.T. e.a. // *Water Res.* - 1988. - Vol. 22, N 7. - P. 803-813.
34. Определение растворенных нефтей и нефтепродуктов в водных средах методом лазерной флуориметрии / Виноградов А.В., Крикунов С.А., Суwegeин А.Л. и др. // *Определение нормируемых компонентов в природных и сточных водах.* - М.: Наука, 1987. - 199 с.
35. *Методы определения вредных веществ водоемов.* - М.: Медицина, 1981. - 376 с.
36. Еремеева Г.А., Гохберг Т.Л., Захаров А.С. Автоматическое определение нефтепродуктов в промышленных сточных водах ГХ-методом // *Тезисы докладов Всесоюзной конференции "Методы анализа объектов окружающей среды"*, Москва, 27-29 сент. 1983 г. - М.: Наука, 1983. - С. 150-151.
37. Коробейник П.С., Негодяева Р.Д., Веселов М.В. Анализ растворенных в воде нефтяных углеводов // *Там же.* - С.150.
38. Шатц В.Д., Сахартова О.В. Концентрирование микропримесей из воды и их анализ методом ВЭЖХ // *Тезисы докладов Всесоюзного семинара "Контроль окружающей среды"*, Курск, 19-21 марта 1990 г. - М., 1990. - С. 56.

39. Сумская А.И., Амирханова В.П. Состояние и перспективы развития методов аналитического контроля сточных вод нефтеперерабатывающих предприятий // Тезисы докладов республиканской научно-технической конференции "Нормирование и контроль за выбросами вредных веществ в окружающую среду. Мероприятия по обеспечению ПДВ и ПДС", Казань, 25-27 сент. 1989 г. - М.: ЦНИИТЭХИМ, 1989. - С. 26-27.
40. Пат. 147936 ПНР, МКИ 4 G 01 N13/16. Система непрерывного измерения содержания масла в воде / Drelich Jaroslav, Kaminski Marian e.a.
41. Technology monitors oil in wastewaters // Austral. Mining. - 1989. - Vol. 81, N 4. - P.36.
42. Автоматическое определение нефтепродуктов в промышленных сточных водах ГХ-методом / Еремеева Г.А., Гохберг Т.Л., Захаров А.С. // Тезисы докладов Всесоюзной конференции "Методы анализа объектов окружающей среды", Москва, 27-29 сент.1983 г. - М.: Наука, 1983. - С. 150-151.
43. Überwachung von Abwasser auf Olkontamination // Chem. Anlag. + Vorfahren. - 1989. - Bd 22, N 9. - S.150.
44. Hochmuller K., Wagner Th., Wandelt F. Möglichkeiten des kontinuierlichen Nachweises geringer Olmengen in Wasser // VGB Kraftwerkstechn. - 1989. - Bd 69, N 5. - S. 522-526.
45. Кас Ю.Ю., Теплов А.А., Полторак В.А. Поточный анализатор содержания нефтепродуктов в воде // Приборы и системы управления. - 1990. - N 5. - С. 19-20.
46. А.с. 258692 ЧССР, МКИ 4 С 02F 1/40, Е 02 В 15/04. Устройство для улавливания и сбора веществ легче воды, особенно нефти / Дроган Милан, Никодим Душан.
47. Пат. 4818410 США, МКИ 4 С 02F 1/26, В 01 D 17/05. Способ удаления водорастворимых органических веществ из технологических вод процессов нефтепереработки / Томас Д. Беллоу, Рой В. Гринли, Фредерик Т. Велэн.
48. Пат. 4769142 США, МКИ 4 С 02 F 1/40. Амфибия для сбора разлитой нефти / Гордон Д.Х. Витналл.
49. Заявка Т/40055 ВНР, МКИ 4 С 02F 1/54. Способ и устройство для очистки поверхностей, загрязненных тонкораспределенными неорганическими веществами или нефтепродуктами / Гесзтеси Гула, Вакиш Ференце, Паттерриан Фаркаш Георгий, Балаш Адам.
50. А.с. 1527177 СССР, МКИ 4 С 02 F1/40. Устройство для очистки нефтесодержащих сточных вод / Ширеев А.И., Тронов А.В., Ли А.Д., Хохлов Д.Б.
51. А.с. 1527178 СССР, МКИ 4 С 02 F1/40. Нефтеловушка / Аргаков К.А.
52. А.с. 1527174 СССР, МКИ 4 С 02 F1/24. Устройство для очистки производственных сточных вод / Сивчук О.А., Заславский Ю.А., Богданов В.Ф.
53. Заявка 63-14677 Япония, МКИ 4 С 02 F1/40, В 01 D 17/02, В 63 J 4/00. Устройство предварительной обработки в судовой установке для разделения масел и воды.
54. А.с. 257860 ЧССР, МКИ 4 С 02 F1/40. Способ деэмульсирования эмульсий нефтяных веществ / Ригман Ф., Генер З., Завеск З.
55. Заявка 258537 ПНР, МКИ 4 С 02 F. Устройство для предварительной обработки сточных вод нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности / Хмелевский А., Пака З., Осполский М., Змолинский К. и др.
56. Фоминых А.М., Джнад Х. Модернизация коалесцирующих фильтров для очистки сточных вод от мойки автомобилей // Изв.вузов. Стр-во и архитектура. - 1991. - N 2. - С. 77-81.
57. Зубрилов С.П., Ищук Ю.Г., Косовский В.И. Охрана окружающей среды при эксплуатации судов. - Л.: Судостроение, 1989. - 256 с.
58. Standard handbook of hazardous waste treatment and disposal / Ed.H.M.Freeman. - N.Y., McGraw-Hill Book Co., 1989. - 1417 p.
59. Waste water technology / Eds. W.Fresenius, W.Schneider, B.Bohnke, K.Poppinghans. - Berlin: Springer-Verl., 1989. - 138 S.
60. Очистка сточных вод нефтеперерабатывающих заводов / Карелин Я.А., Попова И.А., Евсеева Я.А., Евсеева О.Я. - М.: Стройиздат, 1982. - 184 с.
61. Ливчак И.В., Воронов Ю.В. Охрана окружающей среды. - М.: Стройиздат, 1988. - 191 с.

62. А.с. 1500627 СССР, МКИ 4 С 02 F 1/40, В 01 17/035, В 01 36/04. Устройство для очистки сточных вод от нефтепродуктов и механических примесей / Чернявский Т.Т., Нетюхайло И.Г., Макеев Т.К. и др.
63. А.с. 1444304 СССР, МКИ 4 С 02 F 1/52, В 01 D 21/08. Установка для очистки жидкости / Никулин С.Е., Пантелят Т.С., Царенко А.Н. и др.
64. А.с. 1446114 СССР, МКИ 4 С 02 F 1/24. Сооружения для очистки сточных вод от нефтепродуктов и взвешенных веществ / Резник П.Ф., Гит Ф.М.
65. А.с. 1452795 СССР, МКИ 4 С 02 F 1/40, В 01 D 17/022. Устройство для очистки нефтесодержащих сточных вод / Назаров В.Д., Щур В.И., Султангулова Р.А. и др.
66. Заявка 1-17433 Япония, МКИ 4 С 02 F 1/72, 1/44, 1/54. Способ обработки содержащих масла сточных вод.
67. А.с. 263862 ЧССР, МКИ 4 С 02 F 1/58, 1/40. Способ очистки сточных вод / Седив Ж.
68. А.с. 263328 ЧССР, МКИ 4 С 02 1/40. Способ очистки эмульсий, стабилизированных неионными тензидами / Седив Ж.
69. А.с. 258555 ЧССР, МКИ 4 С 02 F 1/40. Устройство для выделения жирных или маслообразных веществ из воды / Кауки Ю., Зеглер Р.
70. А.с. 43238 НРБ, МКИ 4 С 02 F 1/52. Состав и способ очистки сточных вод от нефти и нефтепродуктов / Жечева, Димка И., Савова, Бойка И., Граматиков, Пенго Х., Танкова, Данка И.
71. А.с. 1527176 СССР, МКИ 4 С 02 F 1/28. Способ очистки сточных вод от примесей / Макаров В.Н., Косичкин В.М., Васильев В. В., Трупиков М.Ю.
72. А.с. 1527180 СССР, МКИ 4 С 02 F 1/46. Способ очистки сточных вод, содержащих неионогенные поверхностно-активные вещества / Мыщык Н.П., Калоерова В.Г., Опейда Л.И. и др.
73. Анализ конструктивных решений тонкослойных отстойников / Пономарев В.Г., Кедров Ю.В., Михайлов А.Н., Шафи-заде И.Г. - М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1989. - 50 с.
74. Водоотводящие системы промышленных предприятий / Яковлев В.С., Карелин Я.А., Ласков Ю.М., Воронов Ю.В. - М.: Стройиздат, 1990. - 511 с.
75. Блочные гидроциклонные установки для очистки нефтесодержащих сточных вод / Адельшин А.Б., Селюгин А.С., Бусарев А.В., Урмитова Н.С. // Исследования по интенсификации и совершенствованию работы сооружений водоснабжения и канализации. - Казань, 1988. - С. 11-19.
76. А.с. 1551394 СССР, МКИ 5 В 01 D 17/022, 24/00. Фильтр для очистки нефтесодержащих сточных вод / Коган П.К., Кессельман Э.М., Долуб Л.М., Крутоголов А.С.
77. А.с. 1553166 СССР, МКИ 4 В 01 D 24/26, С 022 F 1/40. Фильтр для очистки нефтесодержащих сточных вод / Шендалов С.М., Позднышев Л.Г.
78. Viraraghavan T., Mathavan G.N. Oil removal using peat filters // Sio. - 1989. - Vol. 40, N 5. - P. 163-168.
79. А.с. 1560278 СССР, МКИ 5 В 01 D 61/00. Способ очистки воды от эмульгированных нефтепродуктов / Коваленко В.Ф., Кобзарев В.М., Кирил А.В., Важговский М.В.
80. А.с. 1554936 СССР, МКИ 4 В 01 D 24/46, 29/62. Фильтр для очистки нефтесодержащих сточных вод / Куралесин А.В., Тройнин В.С., Уметский В.Н., Павлов Ю.А.
81. А.с. 1554935 СССР, МКИ 4 D 24/26, 29/62. Фильтр для очистки нефтесодержащих сточных вод / Евсеева Я.А., Овсейчик М.Г., Попов Н.И.
82. Чистова Л.Р., Рогач Л.М., Пехтерева В.С. и др. Удаление нефтепродуктов из сточных вод // Водоснабжение и санитарная техника. - 1988. - N 8. - С. 22-23.
83. Гусар Ф.Г. О совершенствовании схемы очистки сточных вод от нефтепродуктов // Электр. станции. - 1988. - N 8. - С. 45-48.
84. Технология извлечения нефтепродуктов из промышленных стоков с возвратом очищенной воды / Епишов В., Мельников В.Н., Ройзман Д.Х. // Очистка сточных вод и перера-

ботка отработанных растворов промышленных предприятий: Тез. докл. к зон. конф. 17-18 мая 1990 г. - Пенза, 1990. - С. 76-77.

85. Хохлова А.Д., Немцев В.А., Гарнопольская М.Г. Выбор минеральных и углеродных сорбентов для извлечения нефтепродуктов из сточных вод на намывных фильтрах // Физико-химическая очистка и методы анализа промышленных сточных вод. - М., 1988. - С. 5-7.

86. Аюкаев Р.Н., Мельцер В.З. Производство и применение фильтрующих материалов для очистки воды: Справ. пособие. - Л.: Стройиздат, Ленингр. отд-ние, 1985. - 120 с.

87. А.с. 1433500 СССР, МКИ 4 С 02 F 1/40, В 01 D 17/022. Сепаратор для очистки судовых нефтесодержащих вод / Белявский В.И., Знаменская О.Н., Матасов А.П. и др.

88. Заявка 259450 ПНР, МКИ 4 С 02 F. Способ отделения масел от промышленных сточных и отходных вод, содержащих преимущественно эмульсии типа "масло в воде" / Хапка В.Я., Гутовский Б., Чехолевский А.

89. Заявка 2621306 Франция, МКИ 4 С 02 F 1/40, В 01 17/022, 39/16. Фильтрующий материал для очистки вод, содержащих нефть, способ получения этого материала и устройство для двухстадийной очистки вод, содержащих нефть.

90. А.с. 1546429 СССР, МКИ 4 С 02 F 1/40, 1/56. Способ очистки вод от нефтепродуктов / Покатилова С.Д., Гусейнов А.Г.

91. Величанская Л.А., Образцов В.В. Очистка нерегенерируемых маслоэмульсионных сточных вод машиностроительных предприятий смесями коагулянтов и флокулянтов // Тезисы докладов Всесоюзной конференции "Коагулянты и флокулянты в очистке природных и сточных вод", Одесса, 12-14 окт., 1988 г. - Киев, 1988. - С. 16-17.

92. Применение регенерированных коагулянтов в очистке промышленных сточных вод / Соколов Я.И., Курочкина А.А., Янковская П.Ф. и др. // Там же. - С. 8-81.

93. А.с. 1428716 СССР, МКИ 4 С 02 F 9/00. Способ очистки сточных вод от эмульгированных масел / Мэн С.К., Фомина Т.П., Шелекетина А.А. и др.

94. А.с. 1439085 СССР, МКИ 4 С 02 F 1/52. Способ очистки сточных вод от взвешенных веществ и нефтепродуктов / Шутько А.П., Дубчак О.Н., Малахов Л.П.

95. А.с. 1439084 СССР, МКИ 4 С 02 F 1/52. Способ очистки сточных вод от нефтепродуктов / Скопина Т.П., Арнаутов В.П., Федотова Л.В.

96. Охрана окружающей среды в нефтеперерабатывающей и химической промышленности / Мокрый Е.Н., Котович Х.З., Гуменецкий В.В., Гринев О.И. - Львов: Изд-во Львов. унта, 1989. - 160 с.

97. Буцева Л.И., Гандурина Л.В. Очистка сточных вод нефтеперерабатывающих заводов катионными флокулянтами // Физико-химические методы в технологии очистки промышленных сточных вод. - М., 1987. - С. 30-33.

98. А.с. 259640 СССР, МКИ 4 С 02 F 1/28, С 02 F 1/40. Способ очистки поверхностных и сточных вод, содержащих нефтепродукты с помощью бентоминов / Kacin Yan, Dachek Petr, Ottova Miloslava.

99. А.с. 1255581 СССР, МКИ 4 С 02 F 1/52. Способ очистки сточных вод от нефтепродуктов и взвешенных частиц / Минигазимов Н.С., Хисаева Д.А., Фадеева Т.Д., Калимуллин А.А.

100. Интенсификация очистки промышленных сточных вод флокулянтами типа "Иономер-Л" / Покатилова С.Д., Гусейнов А.Г., Истагина Р.М., Мамедов М.Ф. // Азерб. нефт. хозяйство. - 1987. - N 12. - С. 67-70.

101. Применение водорастворимых полиэлектролитов для очистки нефтесодержащих сточных вод / Варгошина Г.П., Налецкая Г.Н., Кузнецов О.Ю., Сенин Н.Н. // Рациональное использование воды в городском хозяйстве Москвы. - М., 1989. - С. 61-67.

102. Гандурина Л.В., Гервиц Э.И. Очистка нефтесодержащих сточных вод с применением в качестве флокулянта активной кремнекислоты // Химия и технология топлива и масел. - 1987. - N 9. - С. 40-41.

103. Hermann H.Hahn. Wassertechnologie. Fällung. Flockung Separation. - Berlin-Heidelberg - New York: Springer Verl., 1987. - 304 S.
104. Артемова В.А., Ширинкин Л.Г., Скрылев Л.Д. Флотационная очистка вод с помощью коагулянтов // Тезисы докладов Всесоюзной конференции "Коагулянты и флокулянты в очистке природных и сточных вод", Одесса 12-14 окт. 1988 г. - Киев, 1988. - С. 5.
105. Артемова В.А., Скрылев Л.Д. Физико-химические основы процесса выделения дисперсной фазы эмульсий минеральных масел с помощью коагулянтов и собирателей // Там же. - С. 6.
106. Запольский А.К. Механизм коагуляционной очистки воды сульфатом алюминия // Там же. - С. 33.
107. Использование гидроксида магния для очистки судовых нефтесодержащих вод // Рогов В.М., Анопольский В.Н., Швобер В.А., Яковишин А.Л. // Там же. - С. 66.
108. Буцева Л.И., Гандурина Л.В. Оптимизация дозы катионного флокулянта по величине электрокинетического потенциала при очистке нефтесодержащих сточных вод // Тезисы докладов Всесоюзной конференции "Коагулянты и флокулянты в очистке природных и сточных вод", Одесса 12-14 окт. 1988 г. - Киев, 1988. - С. 100.
109. Повышение эффективности работы действующих сооружений физико-химической очистки промышленных сточных вод / Мясников И.Н., Меншутин Ю.А., Чесновицкий К.Г. и др. // Там же. - С. 142 - 143.
110. Шокина И.О., Клушин В.Н., Родионов А.И. О возможности применения и механизме действия катионных полиэлектролитов при обработке концентрированных СОЖ // Там же. - С. 164.
111. Эффектность использования j - ортосиликата кальция в качестве компонента композиционных коагулянтов / Кульский Л.А., Пашенко А.А., Знаменская М.В. и др. // Химия и технология воды. - 1988. - Т. 10, N 4. - С. 324-327.
112. Вейцер Ю.И., Минц Д.М. Высокомолекулярные флокулянты в процессах очистки природных и сточных вод. - М.: Стройиздат, 1984. - 201 с.
113. Пат. 4826625 США, МКИ 4 В 01 D 17/00, С 10 G 33/04. Methods for treating hydrocarbon recovery operations and industrial waters / Thompson R.G., Neil E.S.
114. Wertstoffe nutzen: Flockungshilfsmittel haben grobe Anwendungsbreite in der Trenntechnik / Scodialo Angelo // Maschinenmarkt. - 1990. - Bd 96, N 18. - S. 26-29.
115. Aufbreitung von 01 / Wasser-Emissijnen // Chem. - Techn. (BRD). - 1989. - Bd 18, N 12. - S. 32, 35.
116. Варгонина Г.П. Очистка маслосодержащих сточных вод физико-химическими методами: Автореф. дис.... канд. техн. наук. - М. 1990. - 16 с.
117. А.с. 1555300 СССР, МКИ 4 С 02 F 1/52. Способ очистки нефтесодержащих сточных вод / Якоби В.А., Горюнов В.С., Колодянный В.М. и др.
118. Buchbesprechungen // GWP Wasser / Abwasser. - 1989. - Bd 130, N 19. - S. 463-467.
119. Scodialo Angelo. Wertstoffe nutzen: Flockungshilfsmittel haben grobe Anwendungsbreite in der Trenntechnik // Maschinenmarkt. - 1990. - Bd 96, N 18. - S. 26-29.
120. Ишанходжаев С., Ходжаханов Н.А. Очистка сточных вод с применением новых эффективных коагулянтов // 14 Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: Реф. докл. и сообщ. - Т.2. - М., 1989. - 437 с.
121. А.с. 981240 СССР, МКИ 4 С 02 F 1/46. Способ очистки сточных вод от нефтепродуктов / Халтурина Т.Я., Пазенко Ф.М., Зограф Г.М. и др.
122. Бунин Н.И. Очистка сточных вод ремонтно-механических заводов Госагропрома: Автореф. дис.... канд. техн. наук. - М., 1988. - 28 с.
123. Пазенко Т.Я. Интенсификация очистки нефтесодержащих сточных вод: Автореф. дис.... канд. техн. наук. - Л., - 1990. - 21 с.

124. А.с. 1433905 СССР, МКИ 4 С 02 F 1/46. Способ очистки сточных вод / Уткин И.И., Мясоед А.Е., Шац М.Я.
125. А.с. 1474096 СССР, МКИ 4 С 02 F 1/46. Способ очистки сточных вод электростанций / Назаров В.Д., Тихомиров А.Г., Тихомирова Н.К. и др.
126. А.с. 1518308 СССР, МКИ 4 С 02 F 1/46. Способ очистки сточных вод / Назаров В.Д.
127. Пат. 4 824 579 США, МКИ С 02 F 1/24, С 02 F 1/40. Water clarification method and apparatus/ Albert L. George.
128. Copalratnam N.C., Menett G.F., Peters R.W. The simultaneous removal industrial waste water by joint precipitation and air // Environmental Process. - 1988. - Vol. 7, N 2. - P. 84-92.
129. Пат. 4 752 399 США, МКИ 4 С 02 F 1/24. Method of removing dissolved oil from produced water / Viator C.L., Gilley G.E., Gracy D.
130. Балтрушис Р.С., Кублицкене Р.Н., Милукас Б.Ю. Реагентный состав для очистки нефтесодержащих сточных вод // Материалы конференции "Достижения технических наук в республике и внедрение их результатов". - Вильнюс, 1989. - С. 23.
131. Дерягин Б.В., Духин С.С., Рулев Н.П. Микрофлотация: водоочистка, обогащение. - М.: Химия, 1989. - 112 с.
132. Демихова З.Н. Интенсификация процесса удаления из сточных вод нефтепродуктов при помощи флотации: Автореф. дис.... канд. наук. - Таллинн, 1989. - 16 с.
133. "Факт - 1" по очистке сточных вод от нефтепродуктов / Дубчев И.П., Порубаев В.П., Флоров Л.Ф., Дмитриев В.Г. // Эффективные методы очистки и кондиционирование сточных вод предприятий цветной металлургии. - Алма-Ата, 1987. - С. 53-57.
134. Исабенов А.П., Роцин Е.К., Евдокимова Е.В. Очистка маслосодержащих сточных вод с применением озонирования и флотации // Там же. - С. 80-84.
135. Roediger Markus. Keine Nachteile einhandeln und entsorgt Emulsionen // Maschinenmarkt. - 1988. - Bd 94, N 30. - S. 22-25.
136. Эндо Исао. Устройство для отделения нефти от воды // Санге кикай. - 1987. - N 442. - С. 14-16.
137. Noh H. Separators and emulsion separation systems for petroleum, oil and lubricants // Pretreat. Chem. Water and Wastewater Treat.: Proc. 3rd Gothenburg Symp., 1 - 3 June, 1988. - Berlin, 1988. - S. 217-225.
138. Артемова В.А. Флотационная очистка вод, загрязненных минеральными маслами: Автореф. дис.... канд. техн. наук. - Тюмень, 1987. - 21 с.
139. Заявка 2591128 Франция. Procède de dispositif pour enrichir la phase decantes los traitement de separations flotation des matieras huileuses on simulaires contenues dans un liquide pollue/ Rene Gaston Pene
140. Флотационная установка типа "Флора" для очистки сточных вод // Материалы Всесоюзной конференции социально-экономического развития Сибири. - Новосибирск, 1990. - С. 98-99.
141. Jesch Josef. Защита окружающей среды. Очистка сточных вод // Chemprum. - 1988. - Vol. 38, N 5 - P. 263-267.
142. А.с. 1468865 СССР, МКИ 4 С 02 F 1/24. Способ очистки сточных вод от нефтепродуктов / Балтрушис Р.С., Милукас Б.Ю., Кублицкене Р.Н. и др.
143. А.с. 1460041 СССР, МКИ 4 С 02 F 1/24, В 01Д 17/04. Способ очистки эмульсионных сточных вод / Мэн С.К., Фомина Т.Т., Караинский А.М. и др.
144. А.с. 1500625 СССР, МКИ 4 С 02 F 1/24, С 02 F 1/52. Устройство для очистки сточных вод / Мясников И.Н., Бутусова И.Б., Захарова Н.А. и др.
145. Заявка 63-30078 Япония, МКИ 4 С 02 F 1/24,1/46. Установка для флотационного отделения хлопьев.
146. Заявка 63-33436 Япония, МКИ 4 С 02 F 1/46. Установка для очистки сточных вод.
147. Заявка 63-13757 Япония, МКИ 4 С 02 F 1/46. Установка для электролитической обработки содержащих масла сточных вод.

148. Пат. 4800025 США, МКИ 4 С 02 F 1/24. Установка и способ для флотационной очистки воды, загрязненной нефтью / Джон А., Бибеф.
149. Заявка 0290030 ЕПВ, МКИ 4 С 02 F 1/24,1/52,1/40, В 01 Д 17/035. Способ обработки сточных вод, содержащих масло / Клиффорд Д.
150. Патюк Л.К., Панасевич А.А., Неминская Н.А. Применение поливинилового спирта в процессах удаления нефтепродуктов из водных сред // Тезисы докладов Всесоюзной конференции "Коагулянты и флокулянты в очистке природных и сточных вод", Одесса, 12-14 окт. 1988 г. - Киев, 1988. - С. 146-147.
151. Николаев А.Ф., Шибалович В.Г., Кайданова И.Ю. Полимерный флокулянт "Флотин" // Там же. - С. 145.
152. Матов Б.М. Электрофлотационная очистка сточных вод. - Кишинев: Картя Молдовеныско, 1982. - 169 с.
153. Анопольский В.Н. Интенсификация флотационной очистки нефтесодержащих вод с использованием электролизера с газовым слоем: Автореф. дис.... канд. техн. наук. - Л., 1983. - 24 с.
154. Электрохимическая очистка сточных вод от растворимых загрязнений / Ермаков П.П., Бахарев А.В., Стрига С.А., Гончаренко С.А. // Хим. пром-сть. - 1990. - N 6. - С. 19-20.
155. Anlage trennt stabile Emulsionen // Umweltmagazin. - 1990. - Bd 19, Sonderbd. - S. 78.
156. А.с. 1560481 СССР, МКИ 5 С 02 F 1/46. Электролизер для очистки нефтесодержащих вод / Сандаков С.А., Бурба А.А., Рязанов В.О., Васильев Р.П.
157. А.с. 1451099 СССР, МКИ С 02 F 1/28. Способ очистки вод от нефтепродуктов и масел / Мочаров В.М., Савицкая П.В., Егорова О.А. и др.
158. А.с. 1444307 СССР, МКИ 4 С 02 F 1/28, G 01 N 30/08. Способ концентрирования нефтепродуктов из водных сред / Сенин А.Н., Горчаков В.Д., Денисова М.В. и др.
159. А.с. 1452550 СССР, МКИ 4 В 01 Д 35/06, В 03 С 1/100. Способ очистки сточных вод / Беличенко Ю.П., Береза А.П., Рудин Т. Р. и др.
160. Павлик П.Е., Бочманов А.Д. Сорбент для сбора нефти и нефтепродуктов с поверхности воды // 14 Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Т. 2. - М., 1989. - С. 444.
161. Пат. 4784773 США, МКИ 4 С 02 F 1/40, НКИ 210/691. Petroleum product absorption method and apparatus / Sandberg Fr. Н.
162. Байкова С.А. Глубокая очистка малоконцентрированных по нефтепродуктам сточных вод фильтрованием: Автореф. дис.... канд. техн. наук. -М., 1988.-23 с.
163. Тимошенко М.Н., Клеменко Н.А. Применение активных углей в технологии очистки воды и сточных вод // Химия и технология воды. - 1990. - Т. 12, N 8. - С. 727-738.
164. Adsorption system // Water Eng. and Manag. - 1989. - Vol. 136, N 9. - P.61.
165. Зависимость адсорбционной способности порошкового активированного угля от размеров его частиц и фонового содержания природных органических веществ /Najm Jesam N., Shocynik Vernon L., Suidan Makram T. e.a. // J. Amer, Water Works Assoc. - 1990. - Vol. 82, N 1. - P. 65-72.
166. Koffskoy W.T., Lykins B.W. Опыт эксплуатации станции очистки поверхностных вод гранулированным активным углем с его регенерацией в печи ИК-нагрева // Там же. - P. 48-56.
167. Минкова В., Люцканов Л., Анилова Г. Очистка сточных вод, загрязненных нефтепродуктами, при помощи адсорбента из углей // 6 нефтехимический симпозиум социалистических стран, Козубник, 25-30 сент. 1988 г.: Материалы симпоз. - Гливице, 1988. - Т. 3. - С. 766-774.
168. А.с. 1458321 СССР, МКИ 4 С 02 F 1/28. Способ очистки сточных вод от нефтепродуктов / Черкашин В.Н., Кошутин В.П., Воробьева Л.И. и др.
169. Казначеева З.В. Очистка сточных вод сорбентом, полученным из отходов нефтяного кокса: Автореф. дис.... канд. техн. наук. - М., 1986. - 19 с.
170. А.с. 1433901 СССР, МКИ 4 С 02 F 1/28. Способ очистки сточных вод от нефтепродуктов / Кузнецова Г.В., Соловьева Е.В., Андреева П.П. и др.

171. Хохлова А.Д., Немцев В.А., Тарнопольская М.Г. Выбор минеральных и углеродных сорбентов для извлечения нефтепродуктов из сточных вод на намывных фильтрах // Физико-химическая очистка и методы анализа промышленных сточных вод. - М., 1988. - С. 5-7.
172. Ахмедова П.Р., Переяслова Г.А. Очистка сточных вод от нефтепродуктов // Цв. металлургия. - 1988. - N 12. - С. 59-61.
173. Удаление нефтепродуктов из сточных вод / Чистова Л.Р., Рогач Л.М., Пехтерева В.С. и др. // Водоснабжение и сан. техника. - 1988. - N 8. - С. 22-23.
174. Лукин С.И. Интенсификация реагентной очистки сточных вод от эмульгированных нефтепродуктов с использованием полуккокса: Автореф. дис.... канд. техн. наук. - М., 1984. - 23 с.
175. Биологическая очистка производственных сточных вод / Яковлев С.В., Скирдов И.В., Швецов В.Н. и др. - М.: Стройиздат, 1985. - 208 с.
176. Методы интенсификации процесса биологической очистки сточных вод / Варезкин Ю.М., Михайлова А.И., Терентьев А.М. - М., 1987. - 33 с. - Обзор. информ. Сер. "Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов" / НИИТЭХИМ.
177. Шеер М.Г. Опытнo-промышленный биореактор для очистки нефтесодержащих сточных вод // Водоснабжение и сан. техника. - 1990. - N 9. - С. 25-27.
178. Использование погружных дисковых биофильтров для очистки сточных вод / Панков Д.И., Досмайлова О.И. и др. - М., 1988. - 28 с. - Обзор. информ. Сер. "Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов" / НИИТЭХИМ.
179. Евилевич А.З., Евилевич М.А. Удаление осадков сточных вод. - Л.: "Стройиздат, Ленингр. отд-ние, 1988. - 248 с.
180. Евдокимов А.Ю., Фукс И.Г. Очистка и утилизация отработанных смазочно-охлаждающих технологических средств за рубежом // Химия и технология топлив и масел. - 1989. - N 9. - С. 44-46.
181. Фукс И.Г., Евдокимов А.Ю., Осипов М.В. Утилизация отработанных пластических смазок // Химия и технология топлив и масел. - 1989. - N 1. - С. 45-47.
182. Бернадинер М.Н., Рубинштейн Г.Н. Термические методы обезвреживания промышленных сточных вод химических производств // Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева. - 1972. - Т. 17, N 2. - С. 162-167.
183. Огневое обезвреживание отходов анилинокрасочных производств / Бернадинер М.Н., Дюмаев К.М., Сапфиров Е.С. и др. // Хим. пром-сть. - 1984. - N 4. - С. 22-23.
184. Пат. 193621 ВНР, МКИ 4 С 05 F 7/00, С 05 F 9/00. Способ обезвреживания нефтесодержащих отходов / Frisch Mihaly, Varga Josef e.a.
185. Пат. 268682 ГДР, МКИ 4 С 02 F 11/18. Способ обработки обводненных нефтяных шламов = Verfahren zur Behandlung vol wabrigen Olschlammen / Niebsch Joachim.
186. Туровский И.С. Обработка осадков сточных вод. 3-е изд., перераб. и доп. - М.: Стройиздат, 1988. - 256 с.
187. Обработка и удаление осадков сточных вод в 2 т. Т. 1. Обработка осадков: Пер. с англ. Т.А. Карюхиной, И.Н. Чурбановой, И.Х. Заена. - М.: Стройиздат, 1985. - 236 с.
188. Аграноник Р.О. Технология обработки осадков сточных вод с применением центрифуг и ленточных фильтр-прессов. - М.: Стройиздат, 1985. - 144 с.
189. Обработка маслосодержащих гидроксидных осадков / Двинских Е.В., Гервиц Э.И., Веригина Е.Л., Андреева Л.А. // Методы повышения эффективности работы сооружений канализации: Тр. Ин-та ВОДГЕО. - М., 1989. - С. 96-100.
190. Urban Ulrich. Wirbelschichtfeuerung fur Schlammverbrennungsanlagen // Wasser, Luft und Betr. - 1987. - N 9. - S. 66-68.
191. Мартинсен В.Н., Быкова П.Г., Иваненко Л.В. Испытание термического способа утилизации осадка сточных вод автомобильного завода // Перспективные методы очистки природных и промышленных вод: Межвуз. сб. тр. - Куйбышев, 1985. - С. 140-145.
192. Петряев Е.П., Власова В.П., Савушкин И.А. Радиационно химическая очистка сточных вод и выбросных газов. - Минск: Изд-во "Университетское", 1985. - 167 с.

193. Демков А.И., Московкин В.М. Очистка сточных вод нефтебаз // Водоснабжение и сан. техника. - 1990. - N 6. - С. 28-29.
194. Aufbereitungsanlage für Mineralolabscheidegut // Wasser, Energ., Luft. - 1989. - Bd 81, N 9. - S. 243-244.
195. Очистка сточных вод от нефтепродуктов методом ультрафильтрации / Шолохов Т.А., Тихомиров Г.С., Губсева Л.С., Коршиков И.П. // Тезисы докладов научно-технической конференции "Экологические проблемы производства синтетических каучуков", Воронеж, 24-28 сент. 1990 г. - 1990. - С. 26-37.
196. Ультрафильтрационная очистка нефтесодержащих сточных вод заводов ЖБИ / Купчинская Е.В., Липунов И.А., Мартынова Ю.Г., Редькина Г.Г. // Химия и технология воды. - 1990. - Т. 12, N 6. - С. 555-557.
197. Система извлечения нефтепродуктов из ливневых стоков / Вальдеман В.И., Глотов С.В., Ройзман Д.Х., Савенко В.П. // Тезисы докладов зональной конференции "Очистка сточных вод и переработка отработанных растворов промышленных предприятий", Пенза, 17-18 мая 1990 г. - Пенза, 1990. - С. 73-74.
198. Разработка схемы очистки сточных вод после мойки двигателей внутреннего сгорания и их деталей струями воды высокого давления / Ивкин П.А., Иванов Г.Г., Анастасиева Л.А., Шарашкина О.А.
/ Материалы семинара "Методы и сооружения для локальной очистки производственных сточных вод". - М., 1983. - С. 15-20.
199. Способы очистки сточных вод от соединений свинца и нефтепродуктов / Горина Ф.А., Житарева Л.В., Новоковская Г.И. и др. - М., 1984. - 23 с. - Обзор. информ. / НИИТЭХИМ.
200. Удаление металлов из сточных вод. Нейтрализация и осаждение: Пер. с англ. / Под ред. Заикова Н.Е. - М.: Металлургия, 1987. - 176 с.
201. Справочник проектировщика. Канализация населенных мест и промышленных предприятий. - М.: Стройиздат, 1981. - 638 с.
202. Седлухо Ю.П., Бавтот Д.П., Болтруков О.В. Регенерация нефтепродуктов из сточных вод с целью их утилизации // Материалы научно-практической конференции "Опыт внедрения безотходной технологии обработки сточных вод, утилизация осадков", Ленинград, 16-17 февр. 1989 г. - Л., 1989. - С. 97-101.
203. Очистка сточных вод нефтеперерабатывающих предприятий мембранными методами / Зубарев С.В., Алексеева Н.А., Иванников В.И. и др. // Химия и технология топлив и масел. - 1989. - N 11. - С. 40-43.
204. Лукьяненко В.И. О генеральной концепции охраны водоемов от загрязнений // Вестн. АН СССР. - 1990. - N 4. - С. 74-81.
205. Mathews P.J. Managing water quality in relation to the petrochemical industry // Water Sci. and Technol. - 1989. - Vol. 20, N 10. - P. 261-269.
206. Красовский Г.Н., Егорова Н.А. Ведущие оценочные показатели в системе контроля воды // Гигиена и санитария. - 1990. - N 11. - С. 27-29.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Кузубова Л.И. - кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник ГПНТБ СО РАН
Морозов С.В. - кандидат химических наук, руководитель группы НИОХ СО РАН

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|---|----|
| ВВЕДЕНИЕ..... | 3 |
| I. СОСТАВ НЕФТЕСОДЕРЖАЩИХ СТОКОВ, ПДК В ВОДЕ ВОДОЕМОВ | 4 |
| 2. АНАЛИЗ НЕФТЕПРОДУКТОВ В СТОЧНЫХ ВОДАХ | 9 |
| 3. СПОСОБЫ ОЧИСТКИ НЕФТЕСОДЕРЖАЩИХ СТОКОВ | 14 |
| 3.1. Механическая очистка..... | 14 |
| 3.2. Физико-химические методы очистки сточных вод | 17 |
| 3.2.1. Коагуляция..... | 18 |
| 3.2.2. Флотация..... | 21 |
| 3.2.3. Адсорбция..... | 25 |
| 3.3. Биохимическая очистка..... | 26 |
| 4. ОБРАБОТКА И ЛИКВИДАЦИЯ НЕФТЯНОГО ШЛАМА | 30 |
| 5. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СХЕМЫ ОЧИСТКИ НЕФТЕСОДЕРЖАЩИХ СТОЧНЫХ ВОД..... | 34 |
| 5.1. Очистка сточных вод нефтебаз..... | 34 |
| 5.2. Очистка сточных вод ремонтно-механических заводов госагропрома..... | 38 |
| 5.3. Очистка сточных вод центра технологического обслуживания автомобилей | 40 |
| 5.4. Очистка сточных вод от тетраэтилсвинца..... | 44 |
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ | 47 |
| ЛИТЕРАТУРА..... | 49 |
| СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ | 58 |

Кузубова Людмила Ивановна
Морозов Сергей Владимирович

ОЧИСТКА НЕФТЕСОДЕРЖАЩИХ СТОЧНЫХ ВОД

Аналитический обзор

Оригинал-макет подготовлен и отпечатан с помощью редакционно-издательской системы Xerox Ventura Publisher.

Автоматизированная верстка выполнена Куколевой Н.П.

Подписано в печать 12.05.92 г. Формат 60x84/16.

Бумага писчая. Ротапринт. Усл.печ.л. 5,5.

Уч.-изд. л. 5,0.. Тираж 300 экз. Заказ N 16. Цена 10 руб.

ГПНТБ СО РАН. Новосибирск, Восход, 15.

Типография ГПНТБ СО РАН Новосибирск, пр. К.Маркса, 2.