

УДК 628.316.13

А.С. Белоусова, С.А. Черепанов, И.С. Глушанкова

Пермский национальный исследовательский
политехнический университет

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА РЕАГЕНТНОЙ НАПОРНОЙ ФЛОТАЦИИ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ПАВ И НЕФТЕПРОДУКТОВ

Представлены результаты исследования по очистке сточных вод, образующихся при промывке технологического оборудования нефтеперерабатывающего предприятия техническим моющим средством «ЖениЛен», методом напорной флотации в присутствии коагулянта – сульфата алюминия. Определены оптимальные условия проведения процесса. Эффективность очистки сточных вод от ПАВ и нефтепродуктов составляет 70–76 и 75–82 % соответственно.

Ключевые слова: нефтесодержащие сточные воды, поверхностно-активные вещества, напорная флотация, коагулянт, флотационная пена.

Пермский край относится к одному из крупнейших нефтедобывающих и нефтеперерабатывающих регионов России. Ежегодно в Пермском крае добывается 11 и перерабатывается около 13 млн т нефти [1]. Нефтеперерабатывающая промышленность Пермского края занимает 3-е место в рейтинге крупнейших потребителей водных ресурсов после теплоэнергетики и жилищно-коммунального хозяйства. Удельный объем образующихся сточных вод на предприятиях топливно-масляного профиля, составляет 0,57–1,15 м³/т на 1 т перерабатываемой нефти [2].

Объем и состав отводимых сточных вод зависит от технологии производства, вида выпускаемой продукции, уровня технологического оснащения предприятия внутри- и внезаводских установок очистных сооружений. Основными технологическими процессами переработки нефти являются: подготовка нефти, ее обезвоживание и обессоливание; атмосферная и вакуумная перегонка; деструктивная переработка (крекинг, гидрогенизация, изомеризация); очистка светлых продуктов, получение и очистка масел.

По характеру основных загрязнений производственные сточные воды нефтеперерабатывающих предприятий (НПП) разделяются на следующие виды:

1) нейтральные нефтесодержащие стоки с концентрацией нефтепродуктов до 5 г/л и твердых механических примесей до 200 мг/л;

2) нефтесодержащие и содесодержащие стоки (от электрообессоливающих установок, сырьевых парков и др.) с концентрацией до 40 г/л нефтепродуктов и 15 г/л хлоридов, в них содержится также и деэмульгатор;

3) сернисто-щелочные, содержащие до 3 г/л нефтепродуктов, до 50 г/л сернистых соединений, до 10 г/л щелочи и от 1 до 10 г/л фенольных соединений и др.

Независимо от технологии производства, вида выпускаемой продукции, уровня технологического оснащения сточные воды НПП содержат типичные загрязняющие вещества. Усредненные данные о составе сточных вод НПП на различных стадиях очистки приведены в табл. 1.

Таблица 1

**Усредненный состав нефтесодержащих сточных вод
в процессе очистки**

Параметры	Исходные сточные воды	После механо-химической очистки	После биохимической очистки
ХПК, мгО/дм ³	400...750	130...550	36,6...150
БПК _{полн} , мгО ₂ /дм ³	250...450	90...310	10...20
Нефтепродукты, мг/дм ³	1000...5000	15...50	0,9...1,2
ПАВ, мг/дм ³	5...100	60...120	3...50
Взвешенные вещества, мг/дм ³	200...800	30...100	15...33
Общее содесодержание, мг/дм ³	1000...6000	1000...7000	1000...7000
Аммонийный азот, мг/дм ³	20...30	15...50	3...5
Фенол, мг/дм ³	2...5	1...10	0,01...0,02

На НПП традиционно схема очистки нефтесодержащих сточных вод включает в себя 3 стадии: механическую, физико-химическую и биологическую [3, 4]. Основной стадией очистки сточных вод является биологическая, эффективность которой определяется качеством воды, поступающей после стадии физико-химической очистки, на которой удаляются до 80 % нефтепродуктов и биорезистентных примесей.

В работе проанализирована работа очистных сооружений одного из крупных нефтеперерабатывающих предприятий Пермского края. В состав сооружений механо-химической очистки сточных вод предприятия входят сатураторы, гидроциклоны и депураторы – импеллерные флотаторы.

На работу биохимических очистных сооружений значительное влияние оказывает содержание поверхностно-активных веществ (ПАВ) в сточных водах.

В настоящее время для промывки аппаратов, очистки резервуаров от остатков нефти и нефтепродуктов используются технические моющие средства нового поколения, в состав которых входят ПАВ различной химической природы анионо- и неионогенные, трудно окисляемые биологическим методом, а также силиконовые пеногасители.

В результате промывки оборудования образуются сточные воды, представляющие собой эмульсии различного типа с содержанием ПАВ от 1,5 до 6,0 г/дм³ и нефтепродуктов от 4 до 50 мг/дм³. Состав сточных вод зависит от интенсивности циркуляции раствора моющего средства, его концентрации в промывном растворе, рабочей среды в обрабатываемом аппарате (бензин, мазут, гудрон, дизельное топливо).

Залповые сбросы сточных вод, содержащих моющие средства, приводят к нарушению работы биологических очистных сооружений и снижению степени очистки воды, поэтому разработка локальной очистки промывных сточных вод от ПАВ и нефтепродуктов является актуальной задачей, требующей решения.

Для очистки сточных вод от эмульгированных нефтепродуктов и ПАВ в практике водоочистки применяют методы коагуляции, флокуляции и флотации, для глубокой очистки – сорбцию с использованием в качестве сорбентов активированных углей.

Выбор того или иного метода очистки (или нескольких методов) осуществляется с учетом санитарных и технологических требований, предъявляемых к очищенным производственным сточным водам с целью дальнейшего их использования, а также с учетом объема сточных вод и концентрации загрязнений в них, наличия необходимых материальных и энергетических ресурсов и экономических показателей процесса.

Проведенный анализ научно-технической информации показал, что более действенным методом механохимической очи-

стки стоков при повышенном содержании тяжелых металлов и ПАВ является напорная флотация, позволяющая регулировать размер пузырьков и проводить процесс в присутствии реагентов. Снижение размера пузырька от 1500 мкм, характерного для импеллерной флотации до 200 мкм позволяет увеличить площадь контакта фаз, величину адсорбции нефтепродуктов и интенсифицировать протекание процесса флотации в целом [5–7].

Эффективность флотации зависит от рН среды, температуры сточных вод, размера формирующегося пузырька, длительности процесса. Оптимальное значение рН определяется экспериментальным путем. Продолжительность флотации составляет 20–45 мин в зависимости от состава сточных вод. Более высокая степень очистки от эмульгированных нефтепродуктов достигается при проведении флотации в присутствии реагентов (коагулянтов и флокулянтов).

В работе представлены результаты исследования по очистке сточных вод, образующихся при промывке технологического оборудования техническим моющим средством (ТМС) «ЖениЛен» (ТУ 9144-006-502608930–2005) производства фирмы ООО НПФ «ПермХимПродукт» методом реагентной напорной флотации.

Промывка оборудования проводится группами по потокам с помощью передвижной установки 1,0 % моющим раствором ТМС.

Лабораторные исследования по очистке сточных вод, содержащих ТМС «ЖениЛен» и нефтепродукты, проводили с использованием реальной сточной воды, образующейся при промывке технологического оборудования. Сточная вода представляет собой устойчивую коллоидную систему желтого цвета, содержащую эмульгированные нефтепродукты.

Анализ химического состава сточной воды осуществлялся в аккредитованном испытательном лабораторном центре кафедры охраны окружающей среды ПНИПУ с использованием стандартных методик по следующим основным показателям: рН, ХПК и нефтепродукты. Содержание нефтепродуктов в воде определяли с использованием метода ИК-спектрофотометрии на концентратометре КН-2м.

Химический состав сточной воды по основным показателям и методики выполнения измерений представлены в табл. 2.

Химический состав сточных вод

Определяемый показатель	Значение показателя	Стандартный метод измерения; нормативный документ
рН	7,8	Потенциометрический, ПНД Ф14.1:2:3:4.121-97
ХПК, мгО/л	590-980	Бихроматный, титриметрический, ПНД Ф14.1:2.100-97
Содержание нефтепродуктов, мг/л	31,7-33,8	ИК-спектрофотометрия, ПНД Ф 14.1:2:4.168-2000

На первом этапе выполнения работ были проведены исследования по коагуляционной очистке сточных вод, содержащих ТМС и нефтепродукты.

В исследованиях в качестве раствора коагулянта использовали раствор сульфата алюминия с концентрацией 10,2 г/л. Оптимальную дозу коагулянта определяли методом пробного коагулирования воды.

Анализ полученных результатов показал, что оптимальной является доза коагулянта, равная 200-240 мг/л, при этом эффективность очистки воды по показателю ХПК составляет 67-69 %.

Известно, что на эффективность процесса коагулирования сточной воды значительное влияние оказывает величина рН. Для определения влияния рН на коагуляцию в исследуемую воду перед пробным коагулированием добавили раствор гидроксида натрия (0,5 М) до величины рН, равной 9,2. Пробное коагулирование воды проводили вышеописанным способом. Дозу коагулянта изменяли в пределах 200-280 мг/л. Полученные результаты представлены на рис. 1.

На основании полученных данных был сделан вывод, что повышение величины рН исследуемой воды до 9,2 практически не повлияло на эффективность очистки воды методом коагуляции. Установлено, что применение коагулянта – сульфата алюминия при дозе 200-240 мг/л обеспечивает очистку воды по ХПК на 60-67 %. Можно полагать, что применение метода реагентной напорной флотации позволит увеличить эффективность очистки воды и снизить дозу коагулянта.

Для проведения исследований очистки сточных вод методом реагентной напорной флотации была разработана и смонтирована опытная модельная установка (рис. 2).

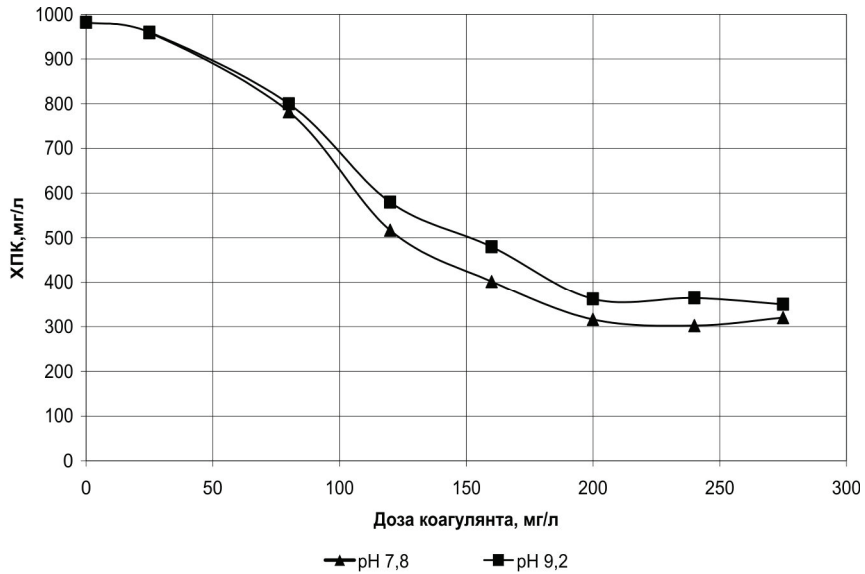


Рис. 1. Влияние дозы коагулянта и величины pH на эффективность очистки сточной воды

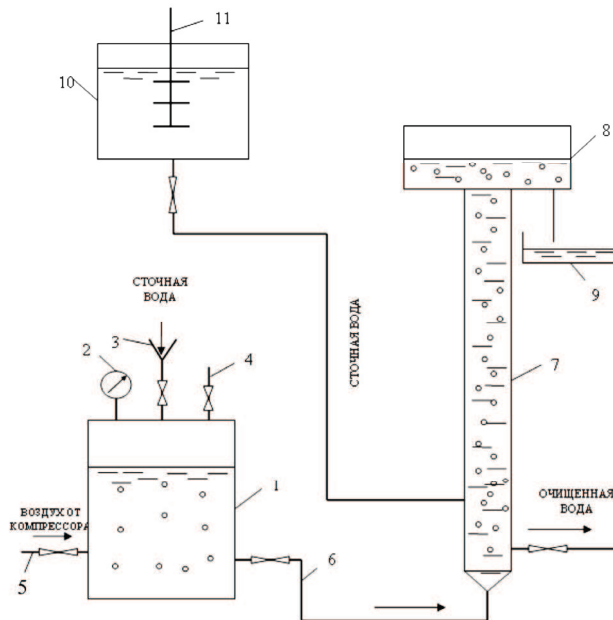


Рис. 2. Установка напорной флотации сточных вод: 1 — бак для насыщения воды воздухом; 2 — манометр; 3 — воронка для залива сточной воды; 4 — вентиль для регулирования давления; 5 — подача воздуха от компрессора; 6 — подача водовоздушной смеси во флотатор; 7 — флотационная колонна; 8 — пеносборник; 9 — сборник флотоконденсата; 10 — бак смешения сточной воды с реагентами; 11 — мешалка

В напорный бак заливали сточную воду, во флотатор подавали сточную воду или смеси сточной воды с реагентом. Вода в напорной емкости насыщалась воздухом, затем насыщенная вода через клапан выпуска водовоздушной смеси с определенной скоростью подавалась во флотатор. Насыщение воды воздухом в процессе напорной флотации проводилось при давлении 0,35–0,45 МПа.

При проведении испытаний отбор проб очищенной воды осуществлялся через пробоотборник через определенные интервалы времени после начала обработки.

Контроль процесса очистки проводился по следующим показателям: ХПК и содержанию нефтепродуктов.

Для определения оптимальных условий флотационной очистки сточной воды, содержащей ПАВ и нефтепродукты, исследовано влияние скорости подачи водовоздушной смеси (ВВС) и времени контакта на эффективность очистки. Результаты исследований представлены в табл. 3.

Таблица 3

Влияние скорости подачи ВВС и времени контакта на эффективность флотационной очистки сточной воды

Продолжительность эксперимента, мин	ХПК (мг/л) / эффективность очистки, %, при скорости подачи ВВС, л/ч			Содержание нефтепродуктов, мг/л (опыт 2) / эффективность очистки, %
	1,5–1,77 (опыт 1)	2,0–2,2 (опыт 2)	2,9–3,0 (опыт 3)	
0	722	722	583	33,51
5	525/27	597/17	530/9,1	32,8/2,1
10	461/36	441/39	492/16	31,73/5,4
20	418/42	–	447/23,3	27,91/16,8
25	–	385/47	416/29	15,84/52,7
30	346/52	–	–	–

Проведенные исследования показали, что увеличение скорости подачи воды во флотатор приводит к увеличению размера диспергированных в воде пузырьков воздуха и снижению степени очистки сточной воды. Наиболее значительно влияние скорости на эффективность очистки воды при ее увеличении с 2,0 до 3,0 л/ч. Установлено, что при скорости подачи воды 2,0–2,2 л/мин эффективность флотационного извлечения органических примесей по величине ХПК составляет 47 %, нефтепродуктов – 52,7 %. При этом объем образующейся флотопены в опытах составлял 30–35 мл.

На основании проведенных экспериментов определена оптимальная скорость подачи воды на установку – 2,0–2,5 л/мин при объеме сточной воды во флотаторе 1 л.

Предварительно проведенные эксперименты показали, что в присутствии коагулянта – сульфата алюминия – при дозе 240 мг/л происходит эффективное осветление воды и ее очистка от органических примесей. Для повышения эффективности очистки сточных вод от ПАВ и нефтепродуктов были проведены испытания по флотационной очистке воды в присутствии коагулянта.

Учитывая, что при напорной реагентной флотационной очистке концентрация коагулянта может быть значительно снижена, эксперименты проводили при средней дозе сульфата алюминия 60 и 120 мг/л. Результаты эксперимента представлены на рис. 3.

При продолжительности обработки воды в течение 30 мин в присутствии коагулянта при средней дозе 120 мг/л эффективность очистки по ХПК составила 77,8 %, по нефтепродуктам – 82 %.

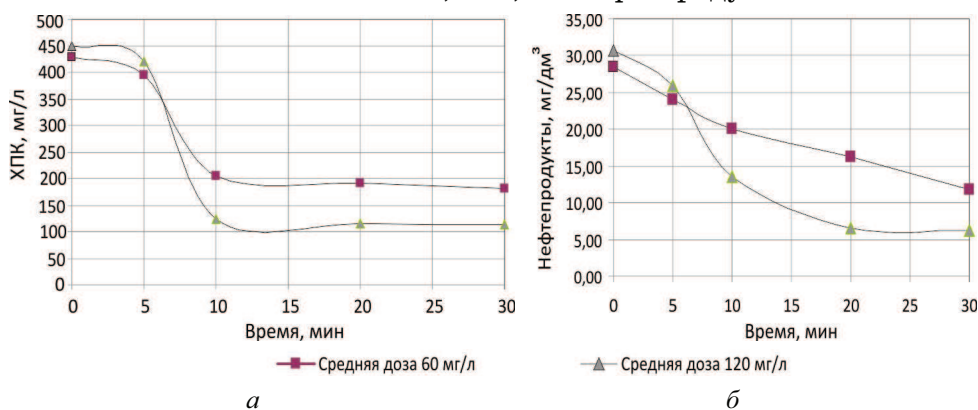


Рис. 3. Влияние продолжительности процесса флотации и дозы коагулянта на эффективность очистки сточной воды от органических примесей по ХПК (а) и нефтепродуктам (б)

Сравнение полученных результатов показало, что введение коагулянта (средняя доза 120 мг/л) во флотатор позволяет на 48–50 % повысить качество очищенной воды.

На дисперсность образующихся при флотации пузырьков воздуха и, соответственно, эффективность очистки оказывает влияние скорость подачи водовоздушной смеси из напорной емкости во флотатор. Для подтверждения этого факта был прове-

ден эксперимент по реагентной напорной флотации со скоростью подачи воды 1,6 л/ч.

Полученные результаты (рис. 4) показали, что за 30 мин эффективность очистки воды по ХПК составила 76 %, по нефтепродуктам – 82 %. Уменьшение скорости подачи водовоздушной смеси обеспечивает высокую степень очистки воды при снижении средней дозы коагулянта до 80 мг/л.

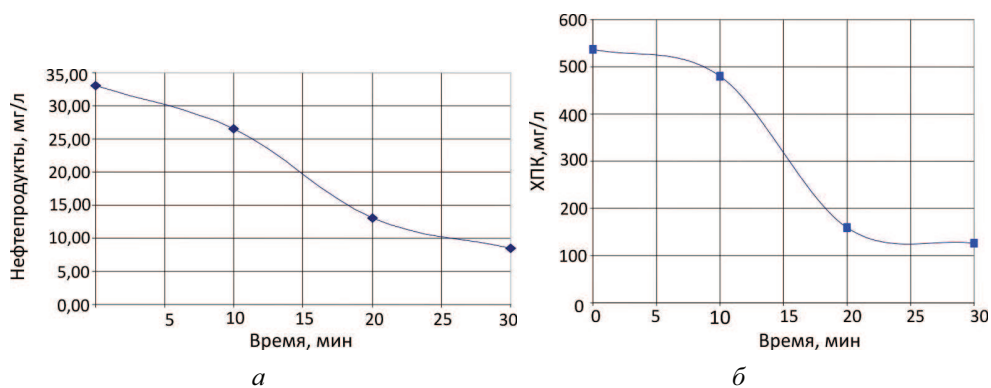


Рис. 4. Влияние продолжительности процесса флотации на эффективность очистки сточной воды от нефтепродуктов (а) и от органических примесей по ХПК (б) (средняя доза коагулянта 85–87 мг/л)

Проведенные эксперименты показали возможность и эффективность применения метода напорной флотации для очистки сточных вод, содержащих нефтепродукты, и ПАВ – техническое моющее средство «ЖениЛен». Эффективность очистки воды, содержащей 3–33 мг/л нефтепродуктов и 500–700 мг/л органических примесей, определенных по показателю ХПК, на опытной установке методом безреагентной напорной флотации составляет 50–55 % по нефтепродуктам и органическим примесям.

Проведение процесса флотационной очистки в присутствии коагулянта – сульфата алюминия – позволяет на 30–40 % повысить эффективность очистки. Оптимальная доза коагулянта – 60–80 мг/л.

Библиографический список

1. Государственный доклад о состоянии и об охране окружающей среды в РФ в 2008 г. / М-во природ. ресурсов РФ, ООО «РППР РусКонсалтингГрупп». – М., 2009. – 488 с.

2. Мещеряков С.В., Смирнова Т.С. Проблемы загрязнения природных вод предприятиями нефтегазового комплекса и пути их решения // Экология и промышленность России. – 2008. – № 8. – С. 33–37.

3. Семенова И.В. Промышленная экология: учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений. – М.: Академия, 2009. – 528 с.

4. Родионов А.И., Клушин В.Н., Систер В.Г. Технологические процессы экологической безопасности (Основы энвайроменталистики): учеб. для студ. техн. и технол. спец. – 3-е изд., перераб. и доп. – Калуга: Изд-во Н. Бочкаревой, 2000. – 800 с.

5. Анопольский В.Н., Фельдштейн Г.Н. Применение напорной флотации для очистки природных и сточных вод // Экология производства. – 2008. – № 12. – С. 51–55.

6. Al-Shamrani A.A., James A., Xiao H. Destabilization of oil-water emulsions and separation by dissolved air flotation // Water Research. – March 2002. – Vol. 36, Issue 6. – P. 1503–1512.

7. James K. Edzwald. Dissolved air flotation and me // Water Research. – April 2010. – Vol. 44, Issue 7. – P. 2077–2106.

Получено 25.07.2011