

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Савичев О.Г. Реки Томской области: состояние, использование и охрана. – Томск: Изд-во ТПУ, 2003. – 202 с.
2. Экологический мониторинг: Состояние окружающей среды Томской области в 2008 году / гл. ред. А.М. Адам. – Томск: Оптимум, 2009. – 144 с.
3. Ильин А.П., Милушкин В.М., Назаренко О.Б., Смирнова В.В. Разработка новых методов очистки воды от растворимых примесей тяжелых металлов // Известия Томского политехнического университета. – 2010. – Т. 317. – № 3. – С. 40–44.
4. Тарасевич Ю.И. Природные сорбенты в процессах очистки воды. – Киев: Наукова думка, 1981. – 207 с.
5. Челищев Н.Ф., Володин В.Ф., Крюков В.Л. Ионообменные свойства природных высококремнистых цеолитов. – М.: Наука, 1988. – 128 с.
6. Wang S., Peng Y. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment // Chemical Engineering Journal. – 2010. – V. 156. – № 1. – P. 11–24.
7. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. – М.: Мир, 1976. – 781 с.
8. Смирнская В.Н. Цеолитсодержащие вяжущие повышенной водостойкости и изделия на их основе: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Томск, 1998. – 24 с.
9. Пушмина И.Н., Хорунжина С.И., Пермякова Л.В. Использование цеолитов Сибири в производстве напитков // Пиво и напитки. – 2009. – № 3. – С. 18–19.
10. Сироткина Е.Е., Новоселова Л.Ю. Материалы для адсорбционной очистки воды от нефти и нефтепродуктов // Химия в интересах устойчивого развития. – 2005. – Т. 13. – № 3. – С. 359–377.
11. Дуданова П.А., Назаренко О.Б., Зарубина Р.Ф. Исследование физико-химических характеристик сахаптинского цеолита // Энергетика: экология, надежность, безопасность: Матер. докл. XIV Всеросс. научно-техн. конф. – Томск: ТПУ, 2008. – С. 176–178.
12. Савченков М.Ф. Цеолиты Сибири и Дальнего Востока: эколого-гигиенические аспекты // Сибирский медицинский журнал. – 2009. – № 2. – С. 15–18.

Поступила 14.03.2011 г.

УДК 537.52;54.058

## ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ УДАЛЕНИЯ НЕФТЕПРОДУКТОВ ИЗ СТОЧНЫХ ВОД

М.Б. Хаскельберг, Л.Н. Шиян, Я.И. Корнев, А.И. Галанов, Н.А. Титова, Д.С. Девянин

Томский политехнический университет

E-mail: lab024@yandex.ru

*Предложен комплексный метод очистки воды от нефтепродуктов, состоящий в активации окислительных процессов на границе раздела фаз «газ-жидкость» под воздействием импульсного электрического разряда, после чего следует стадия фильтрования на зернистых природных загрузках или сорбентах. Метод позволил снизить содержание нефтепродуктов в воде с 2 до 0,07 мг/л, что приближается к нормативным требованиям для вод, сбрасываемых в водоемы рыбохозяйственного назначения.*

### Ключевые слова:

*Сточные воды, очистка воды, импульсный электрический разряд, нефтепродукты.*

### Key words:

*Waste water, water purification, pulsed electric discharge, oil and petroleum.*

В настоящее время нефтепродукты являются широко распространенными антропогенными загрязнителями поверхностных водоёмов и различных водотоков, а в некоторых регионах они обнаруживаются и в подземных источниках питьевого водоснабжения. Нефтепродукты попадают в окружающую среду в результате техногенных аварий, сброса производственных неочищенных и недостаточно очищенных нефтесодержащих сточных вод и в значительном количестве вследствие стихийного отвода ливневого и талого стоков с территорий, загрязненных различными нефтепродуктами. В связи с этим, проблема эффективной очистки нефтесодержащих сточных вод является одной из наиболее актуальных. Удаление нефтепродуктов до значений соответствующих нормативным требованиям, которые установлены на уровне 0,05 мг/л для водоемов рыбохозяйственного назначения, является сложной методической и технической задачей.

В сточных водах нефтепродукты могут находиться в свободном, связанном и растворенном состояниях [1]. Крупнодисперсные, свободные нефтепродукты традиционно удаляются в результате отстаивания. Для удаления мелкодисперсных и связанных нефтепродуктов обычно используют флотационные способы очистки, методы электрокоагуляции и электрофлотации. Использование этих методов позволяет снизить концентрацию нефтепродуктов в техногенных водах до значений 20 мг/л. Более глубокая очистка от мелкодисперсных, а особенно эмульгированных нефтепродуктов до 10 мг/л достигается в процессах фильтрования.

Увеличить эффективность удаления нефтепродуктов из сточных вод можно при использовании метода фильтрования через природные зернистые загрузки после флотации с предварительной коагуляцией. Такая методика обработки приводит к снижению остаточной концентрации нефтепродуктов

до значений 0,3...1,0 мг/л. Достичь лучших результатов с использованием механических фильтров с зернистой загрузкой, к сожалению, пока невозможно.

Наиболее трудно удаляются растворенные и летучие фракции нефтепродуктов. Одним из эффективных методов удаления нефтепродуктов является озонирование [2]. Применение озона позволяет достичь глубокого окисления фенолов и нефтепродуктов. Тем не менее, даже применяя технологическую цепочку «озонирование, фильтрование на песчаном фильтре, сорбция на угольном фильтре» не удалось снизить концентрацию нефтепродуктов до значений менее 0,09 мг/л. Кроме того, сорбция на активных углях, позволяя глубоко доочищать воду, является достаточно дорогостоящей и затратной стадией очистки.

Таким образом, на сегодняшний день практически отсутствуют технологии, позволяющие в комплексе очистить сточные воды от нефтепродуктов до нормативных значений, разрешенных для сброса в поверхностные водоемы. Существующие методы и оборудование для удаления нефтепродуктов только частично уменьшают концентрацию примесей, однако, в большинстве случаев их остаточное содержание также не удовлетворяет установленным предельно допустимым значениям. Для решения проблем очистки сточных вод от нефтепродуктов необходим поиск новых технологий, позволяющих повысить эффективность удаления примесей.

Одним из перспективных способов удаления нефтепродуктов в малых концентрациях является их деструкция под воздействием сильных окислителей, из которых наибольшее распространение получило озонирование и технологии «адресированного» окисления, заключающиеся в комплексном воздействии на воду сильных экологически чистых окислителей [3]. В последние годы активно разрабатываются технологии непосредственного воздействия на воду импульсных электрических разрядов [4, 5]. Обработка электрическими разрядами позволяет осуществить комплексное физико-химическое воздействие на обрабатываемую воду: воздействие активных окислителей, ультрафиолетовое излучение, волн давления и т. д.

Ранее для удаления нефтепродуктов предпринимались попытки использования импульсного искрового разряда с энергией импульса от 300 до 2000 Дж [6]. Однако, эффективность данного метода относительно невысока, а энергия источника питания тратится, преимущественно, на нагрев канала разряда и лишь в небольшой части – на инициирование реакций разложения нефтепродуктов. Кроме того, образующиеся в разряде ударные волны приводят к ускоренному износу частей разрядной камеры, что уменьшает ресурс работы установки.

Более перспективно применение обработки воды электрическим разрядом в системе «вода-воздух». Разряд существует не в воде, а в газовой фазе и на поверхности воды. В зоне горения разряда об-

разуются активные частицы: короткоживущие радикалы  $\dot{O}$ ,  $\dot{OH}$ , перекисные соединения, озон и другие окислители, которые потребляются непосредственно на месте производства, в водо-воздушной среде [7].

В настоящее время электроимпульсный метод широко востребован на рынке водоочистных технологий [8]. Однако его практическое использование до сих пор было направлено на подготовку питьевых вод из подземных и поверхностных источников.

Целью данной работы является повышение эффективности очистки сточных вод от растворенных нефтепродуктов с использованием импульсных электрических разрядов. В работе рассмотрены возможности непосредственной деструкции нефтепродуктов разрядами, а также удаление нефтепродуктов комбинированным методом «электрический разряд + фильтрование».

#### Экспериментальная установка и методики измерений

Для обработки воды использовали импульсный коронный разряд в водо-воздушной среде.

Обработку воды, содержащей нефтепродукты, проводили в установке электрического разряда (рис. 1). Установка состоит из реактора электроразрядной обработки с размещенной в нем системой электродов, бака-накопителя объемом 40 л, устройства диспергирования воды и генератора высоковольтных импульсов.

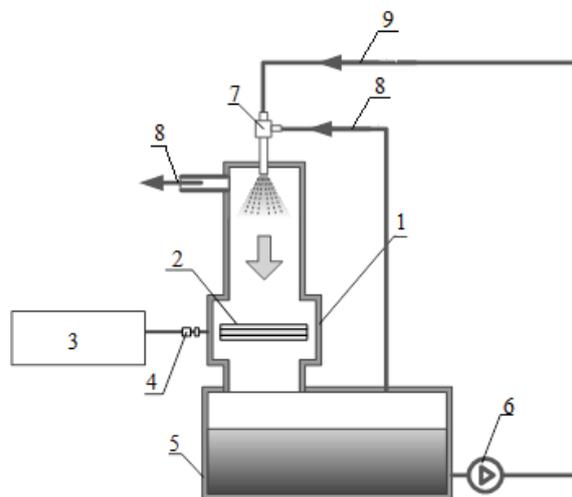


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1) реактор электроразрядной обработки; 2) система электродов; 3) генератор импульсов; 4) измерение тока и напряжения; 5) бак накопителя; 6) насос; 7) эжектор; 8) воздух; 9) вода

Исходные модельные растворы были приготовлены путем перемешивания 10 г нефти в 200 л водопроводной воды в течение 10 ч с последующим отстаиванием эмульсии в течение 5 сут. Приготовленный таким образом раствор, содержащий 1...2 мг/л нефтепродуктов, помещали в бак-накопитель. Далее раствор насосом подавали в верх-

ную часть колонны, где он диспергировался на капли диаметром от долей до нескольких мм. В качестве диспергирующего устройства применяли водо-воздушный эжектор. Расход воды через эжектор составлял 900 л/ч, расход воздуха – 2,5...2,7 м<sup>3</sup>/ч.

Система электродов импульсного коронного разряда основана на конфигурации «провод-плоскость», типичной для современных конструкций электрофильтров [9]. Диаметр высоковольтных (коронирующих) электродов, на которые подавалось напряжение положительной полярности, 0,5 мм; расстояние между заземленной плоскостью и коронирующим электродом 20 мм. К электродам прикладывали импульсное напряжение амплитудой 20 кВ. Амплитуда тока разряда – 150 А. Длительность импульсов составляла 250±50 нс, частота следования импульсов – 900 Гц.

Концентрацию нефтепродуктов в растворе определяли с помощью флуориметра «Флуорат»-02-3м после экстракции нефтепродуктов гексаном. Общее содержание органического углерода определяли с использованием прибора «Vario TOC cube».

#### Результаты и их обсуждение

В работах [10, 11] отмечается, что фильтрование через зернистую загрузку приводит к снижению концентрации нефтепродуктов в водном растворе. Первый этап работы заключался в исследовании эффективности удаления нефтепродуктов на фильтрующих загрузках, таких, как гидроантрацит (угольная загрузка) и природная зернистая загрузка «горелая порода». Выбор указанных фильтрующих загрузок обусловлен их практическим применением в процессах водоочистки как для природных, так и для сточных вод [12, 13]. Скорость фильтрования составляла 2 м/ч. Экспериментально показано, что при использовании гидроантрацита концентрация нефтепродуктов снижается с 1,84 до 0,35 мг/л, а при использовании «горелой породы» до 0,32 мг/л. Очевидно, что существенной разницы в эффективности фильтрования между используемыми загрузками не установлено, поэтому наиболее рационально использовать более дешевые загрузки, такие, как «горелая порода». Одновременно с изменением концентрации нефтепродуктов в растворе, определяемых методом экстракции гексаном, измеряли и значение химического потребления кислорода (ХПК). Однако методика определения ХПК, выполненная по ГОСТ Р 52708-2007, предел обнаружения которой ограничен значением 10 мгО/л, не показала каких-либо изменений этой величины, т. к. значение ХПК в исследуемых пробах оказалось ниже чувствительности методики и составляет 4 мгО/л.

Второй этап работы заключался в обработке раствора, содержащего нефтепродукты, импульсными электрическими разрядами. Концентрацию нефтепродуктов измеряли через 30 мин после обработки разрядом, без фильтрования раствора. На рис. 2 приведена зависимость изменения концентрации нефтепродуктов в растворе от количества циклов

обработки. Энергия, введенная в разряд за один цикл обработки, составляла 300 Вт·ч/м<sup>3</sup>.

При исходной концентрации нефтепродуктов в растворе 1,84 мг/л за два цикла обработки удаётся удалить более 60 % нефтепродуктов. Повышенные энергозатрат до 3000 Вт·ч/м<sup>3</sup> приводит к деструкции более 95 % нефтепродуктов, при этом происходит снижение концентрации до значения 0,08 мг/л, близкого к нормативным, предъявляемым к воде рыбохозяйственных водоемов

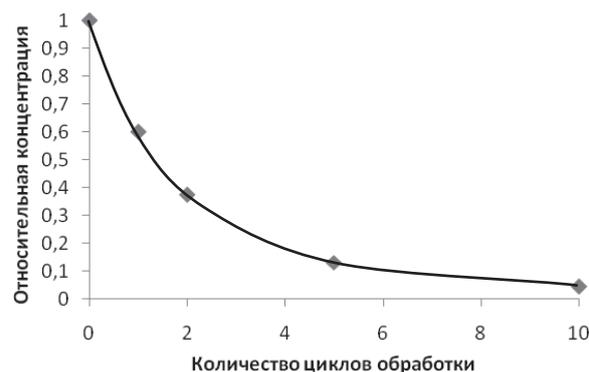


Рис. 2. Изменение концентрации нефтепродуктов в растворе после обработки импульсным электрическим разрядом без последующей фильтрации проб

Механизм снижения концентрации нефтепродуктов в растворе при воздействии импульсного электрического разряда можно представить следующими стадиями. При диспергировании водной среды, с образованием капельно-воздушной гетерогенной системы с размером капель 0,1...1 мм происходит концентрирование растворенных углеводородов на поверхности капли с уменьшением силы поверхностного натяжения [14]. При воздействии импульсных электрических разрядов в гетерогенной среде происходит формирование активных окислителей в виде пероксид-ионов по реакциям  $H+O_3 \rightarrow HO_2+O$ ;  $2HO_2 \rightarrow H_2O_2+O_2$ , атомарного кислорода –  $O_2+e \rightarrow O^-+O$ , озона –  $3O_2=2O_3$  и гидроксил-радикалов –  $H_2O+e \rightarrow H+OH+e$ ,  $O_3+H \rightarrow OH+O_2$  на поверхности капель жидкости [15]. С учетом высокой концентрации окислителей и нахождения углеводородов на поверхности капель, возможно, их глубокое окисление с образованием карбонильных соединений, либо частичная минерализация органических примесей.

Обработка импульсным электрическим разрядом нефтесодержащих растворов не снижает их концентрацию до нормативных значений, предусмотренных для сброса в водоемы рыбохозяйственного назначения. Поэтому третий этап работы состоял в комбинировании методов электроимпульсной обработки и последующего фильтрования. В таблице приведены результаты экспериментов, из которых следует, что повторное фильтрование воды на зернистой загрузке «горелая порода» после электроразрядной обработки позволяет снизить концентрацию нефтепродуктов до значений порядка 0,07 мг/л.

**Таблица.** Изменение концентрации нефтепродуктов при комбинированной обработке импульсным электрическим разрядом + фильтрование через загрузку – «горелую породу»

Модельный раствор	Концентрация нефтепродуктов, мг/л
Исходный	1,84
Исходный + фильтрование	0,352
Исходный + предварительное фильтрование + 1 цикл обработки разрядом	0,282
Исходный + предварительное фильтрование + 2 цикла обработки разрядом	0,18
Исходный + предварительное фильтрование + 2 цикла обработки разрядом + последующее фильтрование	0,07

Таким образом, комплексный метод, сочетающий электроразрядную обработку и фильтрование на зернистых загрузках, позволяет вплотную при-

близиться к нормативам сброса воды в водоемы рыбохозяйственного назначения. Оптимизация каждого из этапов обработки воды в перспективе позволит получить воду, соответствующую стандартам качества.

#### Заключение

Показано, что комбинированное применение электроразрядной обработки воды и фильтрование на зернистой загрузке («горелая порода») приводит к снижению содержания нефтепродуктов с 2 до 0,07 мг/л. Основной эффект от использования импульсного электрического разряда заключается в стимулировании окислительных процессов на границе раздела фаз газ-жидкость. Дальнейшее снижение концентрации нефтепродуктов возможно в результате оптимизации процесса электроразрядной обработки воды и поиска более эффективных режимов фильтрования.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Анапольский В.Н., Олиферук С.В., Романенко А.П. Очистка нефтесодержащих сточных вод // С.О.К. («Сантехника. Отопление. Кондиционирование»). – 2011. – № 1. – С. 27–31.
2. Драгинский В.Л., Алексеева Л.П., Самойлович В.Г. Озонирование в процессах очистки воды. – М.: ДеЛи принт, 2007. – 400 с.
3. Zhou H., Smith D.W. Advanced technologies in water and wastewater treatment // J. Environ. Eng. Sci. – 2002. – № 1. – P. 247–264.
4. Горячев В.Л., Рутберг Ф.Г., Федюкович В.Н. Электроразрядный метод очистки воды. Состояние проблемы и перспективы // Известия РАН. Энергетика. – 1998. – № 1. – С. 40–55.
5. Malik M.A., Ghaffar A., Malik S.A. Water purification by electrical discharges // Plasma Sources Sci. Technol. – 2001. – V. 10. – P. 82–91.
6. Способ очистки сточных вод нефтехимических и нефтеперерабатывающих производств от растворенных фенолов и нефтепродуктов: пат. 2099290 Рос. Федерация. № 96105609/25; заявл. 22.03.96; опубл. 20.12.97.
7. Kornev J., Yavorovsky N., Preis S., Khaskelberg M., Isaev U., Chen B-N. Generation of active oxidant species by pulsed dielectric barrier discharge in water-air mixtures // Ozone: Sci. Eng. – 2006. – V. 28. – № 4. – P. 207–215.
8. Яворовский Н.А., Соколов В.Д., Сколубович Ю.Л., Ли И.С. Очистка воды с применением электроразрядной обработ-
9. Pemen A.J.M., Nair S.A., Yan K., Van Heesch E.J.M., Ptasin-sky K.J., Drinkenburg A.A.H. Pulsed Corona Discharges for Tar Removal from Biomass Derived Fuel Gas // Plasmas & Polymers. – 2003. – V. 8. – № 3. – P. 209–224.
10. Каменщиков Ф.А., Богомольный Е.И. Нефтяные сорбенты. – М.-Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2003. – 268 с.
11. Рябчиков В.Е. Современные методы подготовки воды для промышленного и бытового использования. – М.: ДеЛи принт, 2004. – 300 с.
12. Аюкаев Р.И., Мельцер В.З. Производство и применение фильтрующих материалов для очистки воды: справ. пособие. – Л.: Стройиздат, 1985. – 120 с.
13. Молоков, М.В., Шифрин В.Н. Очистка поверхностного стока с территорий городов и промышленных площадок. – М.: Стройиздат, 1977. – 104 с.
14. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. – М.: Химия, 1982. – 399 с.
15. Корнев Я.И. Обработка воды импульсными разрядами в водовоздушном потоке: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Томск, 2005. – 22 с.

Поступила 29.06.2010 г.