

УДК 628. 35

Проблемы очистки сточных вод, содержащих эмульгированные нефтепродукты в оборотных системах замкнутых циклов водопользования, и пути их решения

**О.Г. Дубровская,
В.В. Евстигнеев, В.А. Кулагин***
*Сибирский федеральный университет,
Россия 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79*

Received 17.12.2013, received in revised form 12.08.2013, accepted 30.08.2013

Изложены результаты исследования систем водоочистки оборотной воды автомоечных станций. На основании теоретического анализа и экспериментальных исследований предложены установки комбинированного типа, использующие кавитационную технологию, позволяющую одновременно решать проблемы физико-химической очистки воды и обеззараживания биологических примесей. Результаты экспериментальных исследований показали очистку загрязненных эмульгированными нефтепродуктами вод до показателей ПДК.

Ключевые слова: вода, автомойка, нефтепродукты, поверхностно-активные вещества, загрязнения, кавитационная технология.

Введение

Одна из главных проблем промышленного водопотребления состоит в сокращении объема водопользования и сброса сточных вод. Важнейшим условием для функционирования ряда предприятий и промышленных комплексов является наличие замкнутых циклов водопользования, так называемых оборотных систем водопотребления. Данные мероприятия направлены на снижение нагрузки на общегородские очистные сооружения, минимизацию антропогенного воздействия на окружающую среду и в целом на повышение устойчивости экологического равновесия природных экосистем урбанизированных территорий.

Одними из наиболее опасных для окружающей среды загрязняющих веществ выступают нефтепродукты и их производные. Как правило, данный комплекс загрязнителей является составной частью стока промышленных объектов по производству синтетических красителей, гербицидов, сточных вод нефтеперерабатывающих заводов, а также автомоечных станций. Одна из основных проблем низкой эффективности очистки сточной воды – неправильный подбор локального очистного оборудования и технологической схемы очистки в целом. При проектировании или монтаже готовой очистной системы необходимо учитывать не только про-

© Siberian Federal University. All rights reserved

* Corresponding author E-mail address: v.a.kulagin@mail.ru

изводительность станции, но и изменяющиеся качественные и количественные показатели загрязненности стока.

В этой связи возникает необходимость разработки и внедрения в производство новых, более совершенных, теплофизических процессов обработки природных и сточных вод. Задачи, поставленные в настоящей статье, являются также частью проблемы предотвращения загрязнения окружающей среды, энергоресурсосбережения и энергоэффективности производств. Предлагаемое решение основано на совершенствовании технических средств и технологических приемов очистки сточных вод, возможных при использовании тепломассообменных, гидротермодинамических эффектов, проявляющихся в двухфазных суперкавитационных потоках. Использование теплофизических и гидродинамических эффектов кавитации (кавитационной технологии) способствует механотермолизу структуры воды с появлением свободных водородных связей, диспергации и гомогенизации твердых и органических включений. Нефтепродукты, попав в воду, в основной массе находятся в грубодисперсном (капельном) состоянии и ввиду меньшей плотности легко выделяются на поверхность воды, образуя плавающую пленку или слой. Другая, меньшая, часть нефтепродуктов оказывается в тонко диспергированном состоянии, образуя эмульсию «нефть в воде».

Эмульсия в сточных водах автомоечной станции возникает в связи с обмывом поверхностей автомобилей и производственных площадей струями воды под большим давлением (порядка 100 атм). Образовавшаяся эмульсия является весьма устойчивой системой, не разрушающейся в течение длительного времени. Устойчивость эмульсии зависит от крупности и концентрации эмульсированных частиц, электрокинетических свойств системы, поверхностного натяжения жидкости, наличия в воде стабилизаторов эмульсий и др.

Существенное влияние на устойчивость эмульсии оказывает поверхностное натяжение жидкости. Этот показатель в сточных водах может существенно понижаться под влиянием эмульгаторов, к числу которых относятся мыла и синтетические моющие средства, используемые при моечных операциях. Понижение поверхностного натяжения жидкости на границе с воздухом происходит практически до поверхностного натяжения углеводородных жидкостей с $72,8 \cdot 10^{-3}$ до $25 \cdot 10^{-3}$ Дж/м². Аналогичное явление имеет место на границе водный раствор ПАВ – углеводородная жидкость, что создает предпосылки для образования эмульсий.

Ввиду сложности состава очищаемых нефтесодержащих вод и высоких требований к степени очистки в технологических схемах очистных станций используются комбинации различных методов.

Очистные сооружения общего типа, предназначенные для очистки нефтесодержащих вод, включают в себя, как правило, комплекс механических, физико-химических и биологических методов очистки. В локальных очистных установках, как правило, ограничиваются оборудованием механической очистки, таким как песколовки, нефтеловушки, отстойники и фильтры. На этих сооружениях удаляют грубодисперсные примеси. К сооружениям физико-химической очистки относятся флотационные установки с применением химических реагентов, установки с применением коагулянтов для коллоидных примесей. К сооружениям биологической очистки – аэротенки, биофильтры, биологические пруды и др.

Из механических методов наибольшее применение нашло отстаивание, в меньшей степени – фильтрование и центрифугирование. Из физико-химических методов серьезного вни-

мания заслуживает флотация, которую иногда относят и к механическим методам. Важную роль при очистке нефтесодержащих вод выполняют коагуляция и флокуляция. В отдельных случаях используют сорбцию с применением активированных углей.

Кроме физико-химических методов для глубокого обезвреживания нефтесодержащих вод применяют и химические методы – окисление хлором и озоном. В смеси с бытовыми сточными водами можно очищать воду от нефтепродуктов на сооружениях биологической очистки. Вышеуказанные методы имеют ряд общеизвестных недостатков и не всегда легко применимы для очистки сточных вод малого объема.

Задачи и методы исследования

Объектом исследования является технологическая схема локальной очистки стока автомоечных станций. Предметом исследования – физико-химические и бактериологические характеристики оборотной воды на примере одной из автомоечных станций «Медведь-холдинг», находящийся в г. Красноярске.

Сточная вода, поступающая в оборотную систему водоочистки, содержит большое количество нефтепродуктов, поверхностно-активных веществ, взвесей. В соответствии с требованиями существующих нормативных документов сточная вода подлежит довольно глубокой очистке. От эффективности работы очистного оборудования в значительной мере зависит общий объем водопотребления и качество работы автомоечной станции, расходы сырья и энергии. Технология очистки нефтесодержащих вод определяется фазово-дисперсным состоянием образовавшейся системы «нефтепродукт–вода». Поведение нефтепродуктов в воде обусловлено, как правило, их меньшей плотностью по сравнению с плотностью воды и чрезвычайно малой растворимостью в воде, которая для тяжелых фракций нефти близка к нулю.

Цель проведения данной работы заключается в подборе режима кавитации для устранения нефтепродуктов, биообрастаний при компоновке оборотной системы водоподготовки автомоечного комплекса с качеством воды, соответствующим европейским стандартам и техническим условиям соответствующего предприятия, регламентирующего состав используемой воды.

Результаты и обсуждение

Качественный и количественный анализ содержания нефтепродуктов, фенолов, полициклических ароматических соединений, других углеводородов оборотной системы водоснабжения автомоечной станции ОАО «Медведь-Холдинг» представлен на рис. 3.

В целях обеспечения точности и достоверности результата использовались две параллели исследований и обработки результатов в Центре коллективного пользования Сибирского федерального университета (СФУ) и лаборатории очистки природных и бытовых сточных вод кафедры «Инженерные системы зданий и сооружений СФУ» по двум независимым методикам.

Анализ проб исходной сточной воды и воды после кавитационной обработки проводился согласно методике определения концентрации нефтепродуктов хроматографическим методом на газовом хроматографе Agilent 7890A с квадрупольным детектором Agilent 5975C. Полученные данные представлены хроматограммами на рис. 1 и 2. Интерпретация полученных данных заключается в анализе высоты пиков, температурных параметров эмиссии исследуемых ве-

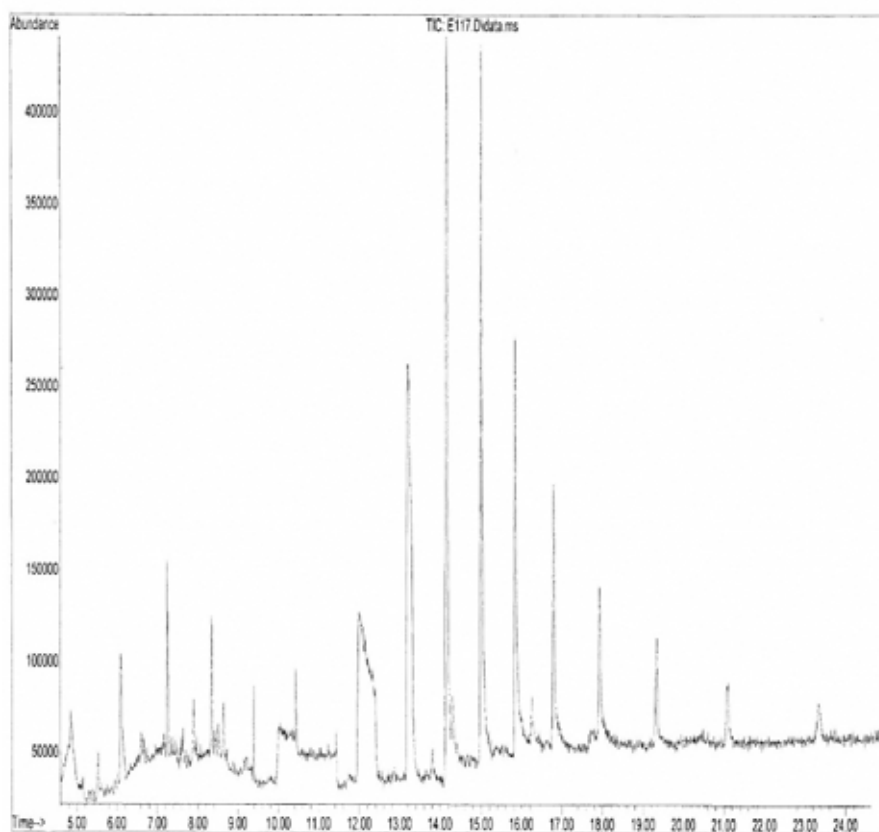


Рис. 1. Хромограмма исходной воды

ществ и сопоставлении полученной хроматограммы с имеющимися базами данных хроматограмм различных веществ.

Анализ хроматограмм различных проб исследуемой воды свидетельствует о том, что при обработке, в определённом режиме кавитации, в воде не обнаруживаются растворенные нефтепродукты, а хроматограмма представляет собой пики фона. Наложение баз хроматограмм обеспечивает достоверность результата 93 %. Данный аналитический метод позволяет сделать вывод не только о количественном, но и о качественном составе эмульгированных нефтепродуктов, представленных веществами группы силиконовых масел. Качественный состав растворённых нефтепродуктов показан на рис. 3.

Поскольку задачей исследования являлось не только доказательство эффективной очистки стока от нефтепродуктов на основе кавитационной технологии, но и подбор режима кавитационного воздействия, для расчета концентраций содержания нефтепродуктов при различных режимах кавитационной обработки была применена методика флуорометрического анализа: М 01–05–2007; ПНД Ф 14.1:2:4.128-98; МУК 4.1.1262-03.

Методика предназначена для выполнения измерений массовой концентрации нефтепродуктов (НП) в пробах природной, питьевой и сточной воды флуорометрическим методом на анализаторе «Флюорат-02». Результаты также представлены в виде хроматограмм на рис. 4, 5, а также произведен расчет концентрации НП.

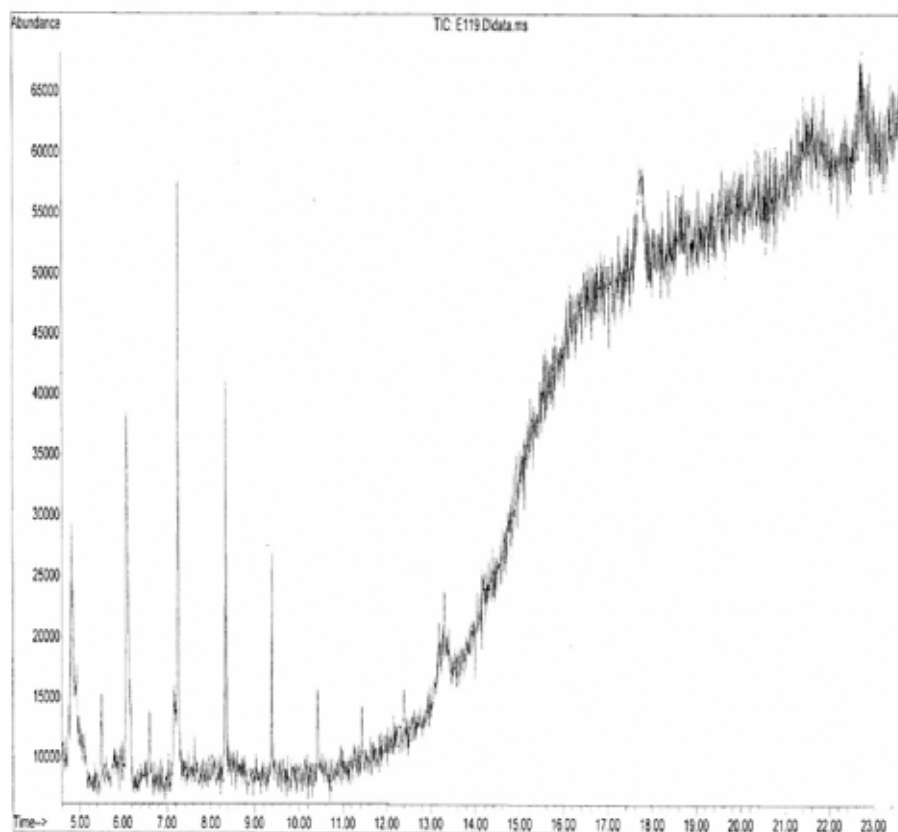


Рис. 2. Хроматограмма воды после кавитационной обработки E119

Концентрация нефтепродуктов составила соответственно 0,0348 мг/л и $0,03 \cdot 10^{-12}$ мг/л, что ниже ПДК, а следовательно, эффективным можно считать и менее интенсивный режим кавитационного воздействия.

Особое внимание было уделено содержанию свинца в сточной воде, который попадает в сток после смыва нагара с выхлопных труб или смыва с автомобиля пролитого бензина, попавшего на кузов при заправке. Свинец (точнее тетраэтилсвинец $(C_2H_5)_4Pb$) используется в основном как антидетонирующая присадка к моторному топливу, повышающая его октановое число. Тетраэтилсвинец (ТЭС), запрещенный в большинстве стран мира, – это ядовитое металлоорганическое соединение, являющиеся сильным ядом. Он способен даже в очень малых количествах вызвать серьезные заболевания, поражающие нервную систему, вызывая острые, подострые и хронические отравления. К тому же ТЭС обладает способностью накапливаться в организмах человека и животных. «СанПиН 2.1.5.980-00» полностью исключают сброс в водоемы тетраэтилсвинца со сточными водами, они должны быть обезврежены на локальных очистных сооружениях.

Еще одной проблемой при очистке исходного стока является высокое содержание поверхностно-активных веществ (ПАВ), нарушающих работу очистных сооружений. Отличительная особенность воздействия ПАВ на окружающую среду состоит в том, что они способны усиливать воздействия других загрязняющих веществ. Также ПАВ способны смывать с

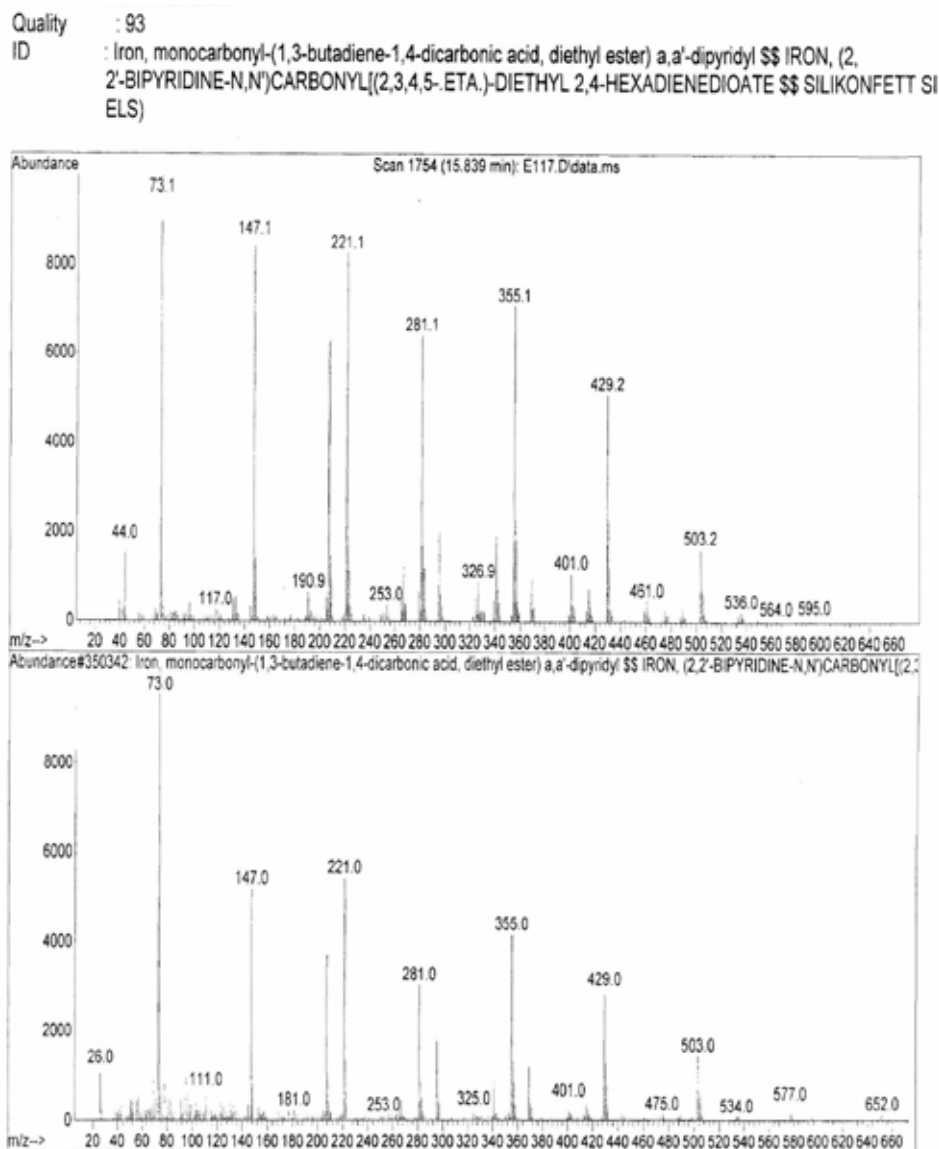


Рис. 3. Качественный состав растворённых нефтепродуктов

поверхности закрепившиеся загрязнители и разрушать баланс загрязняющих веществ в окружающей среде, тормозя процесс их естественной переработки. Концентрации сбрасываемых поверхностно-активных веществ могут достигать граммовых концентраций. При кавитационном воздействии образующиеся на поверхности вспененные ПАВ периодически удаляются автоматическим пеносборным устройством с поверхности жидкости в сборник-фильтр и могут использоваться повторно, при этом регенерация моющих средств может достигать 50 %.

Следует отметить, что качественный и количественный состав сточных вод автомоек и их свойства, в том числе и наличие клеток определенных групп водорослей, зависят от времени года, состояния дорог, типа дорожного покрытия, обработки дорожного покрытия реагентами, технического состояния автомобилей, а также качества и продолжительности мойки. При за-

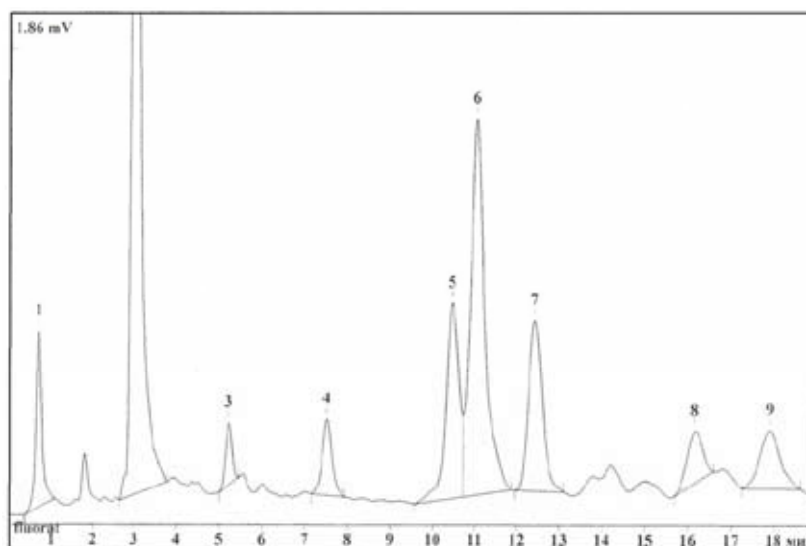


Рис. 4. Хроматограмма L140

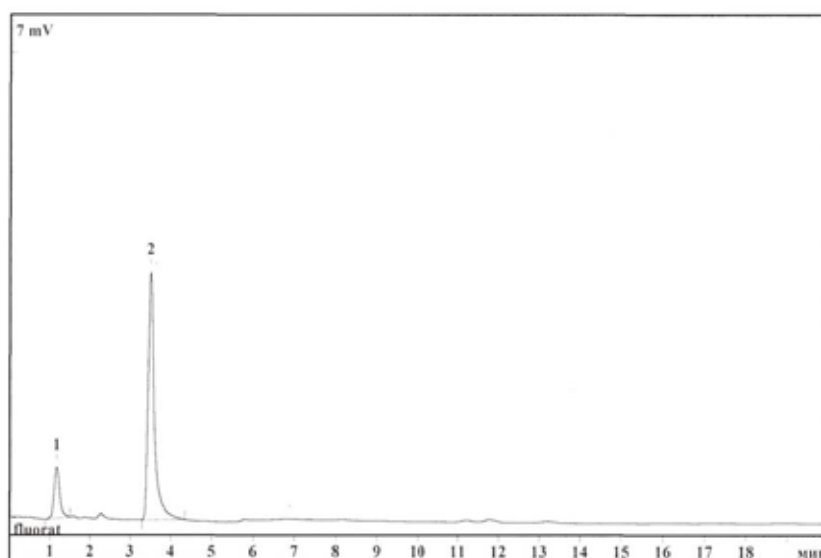


Рис. 5. Хроматограмма L141

данном количестве воды 50 л на мойку одного автомобиля состав стоков может значительно колебаться по концентрации взвешенных веществ, эфирорастворимых примесей, показателям цветности и жесткости. Учитывая данное положение, система очистки должна обладать большими резервами для достижения необходимого качества при экстремальных значениях загрязнения стоков.

В этой связи большой интерес вызывает возможность использования для решения технологических и экологических задач при очистке сточных вод энергии, высвобождаемой в объеме жидкости в результате гидродинамической кавитации.

На базе оборудования лаборатории «Очистки природных и бытовых сточных вод» СФУ была полностью воспроизведена существующая схема водоподготовки, включающая все этапы очистки. На основании полученных данных предложено в качестве решения проблем оборотной системы водоснабжения данной автомоечной станции ряд технологических и технических решений, направленных на реконструкцию уже существующей схемы очистки оборотного стока. Необходимо дополнить процесс водоподготовки ступенью на основе установки комбинированного типа, сочетающей в себе несколько методов очистки одновременно на базе кавитационной технологии, позволяющей решать проблемы физико-химической очистки воды и обеззараживания биологических примесей.

Суть гидродинамического воздействия может быть сведена к действию двух основных механизмов: распространению ударных волн вблизи схлопывающегося кавитационного микропузырька и ударному воздействию кумулятивных микроструек при несимметричном коллапсе кавитационных микропузырьков и возникновению полей высоких температур. В окрестности схлопывающегося пузырька образуются высокие теплофизические параметры ($P \sim 1000$ атм; $T \sim 2000$ К и более) [1], при этом изначальные фракции нефтепродуктов диспергируются на более лёгкие с последующим окислением до конечных продуктов, уничтожаются клетки и фрагменты биопримесей, а также биопленка на стенках трубопроводов, образуются активные радикалы и в небольшом количестве пероксид водорода и озон, обеспечивающие длительный обеззараживающий эффект [27]. Предлагаемая кавитационная технология очистки воды имеет эффект до 72, 5 %.

Заключение

В экспериментальных исследованиях был получен результат 97,2 % общей эффективности очистки стока автомойки в замкнутом цикле водопользования. На эффективность кавитационной обработки не влияет ни мутность, ни солевой состав обрабатываемой воды, ни ее цветность. При сравнении экономических затрат на обеззараживание условной единицы объема воды различными методами кавитация оказывается наиболее эффективной [1]. Рекомендуемый метод обработки пригоден не только для рассматриваемой системы водопользования, но и может применяться на других объектах, имеющих схожие проблемы в системе водоподготовки.

Таким образом, установки подобного типа позволяют создать оборотную систему водоснабжения, отличающуюся эффективной системой водоочистки, что приводит к снижению эксплуатационных затрат, экологических рисков, нагрузки на городские очистные сооружения, выступая одним из элементов реализации программ эффективного природопользования и ресурсосбережения.

Список литературы

- [1] *Ивченко В.М., Кулагин В.А., Немчин А.Ф.* Кавитационная технология. Красноярск: Изд-во КГУ, 1990. 200 с.
- [2] *Дубровская О.Г.* Автореферат дис. ... канд. техн. наук. Красноярск, 2007. 22 с.
- [3] *Евстигнеев В.В., Кулагин В.А.* // Вестник Международной академии наук экологии и безопасности жизнедеятельности. 2009. Т. 14. № 6. С. 242-245.

[4] Евстигнеев В.В., Кулагин В.А. // В мире научных открытий. 2010. № 5 (11). Ч. I. С. 87-90.

[5] Дубровская О.Г., Евстигнеев В.В., Кулагин В.А. // Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies, 6 (2011 4) 665-675.

[6] Дубровская, О.Г., Евстигнеев В.В., Кулагин В.А. // Безопасность жизнедеятельности. 2012. № 3. С. 26-30.

[7] Евстигнеев В.В. Автореферат дис. ... канд. техн. наук. Красноярск, 2012. 19 с.

Problems of Wastewater Containing Emulsified Oil in the Circulating Water Systems, Closed Cycles and Their Solutions

**Olga G. Dubrovskaya,
Vyacheslav V. Evstigneev and Vladimir A. Kulagin**
*Siberian Federal University
79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041 Russia*

The results of investigation of water treatment system of circulating water carwash stations. Based on theoretical analysis and experimental studies suggested the installation of the combined type, using the cavitation technology to simultaneously solve the problems of physico-chemical water purification and decontamination of biological contaminants. Results of experimental studies have shown cleaning up contaminated water emulsified oil products to the MPC performance.

Keywords: water, car wash, oil, surface-active substances nye, contamination, cavitation technology.
