

УДК 628.31

## АНАЛИЗ МЕТОДОВ ОЧИСТКИ НЕФТЕСОДЕРЖАЩИХ СТОЧНЫХ ВОД

### THE ANALYSIS OF METHODS OF PURIFICATION OF OIL-CONTAINING SEWAGE WATERS

**Поварова Лариса Валерьевна**

кандидат химических наук, доцент,  
доцент кафедры химии,  
Кубанский государственный  
технологический университет  
larispv08@gmail.com

**Povarova Larisa Valeryevna**

candidate of chemical sciences,  
associate professor,  
associate professor of  
chemistry department,  
Kuban state technological university  
larispv08@gmail.com

**Аннотация.** В статье рассмотрены методы очистки производственных сточных вод – механическая очистка, физико-химическая очистка, химическая очистка, биохимическая очистка, термическая очистка, электрохимическая очистка от ионов тяжёлых металлов и мембранные методы очистки. Показано, что наиболее оптимальными методами очистки сточных вод от нефтепродуктов являются механическая и физико-химическая очистка.

**Annotation.** In the article methods of industrial wastewater treatment are considered – mechanical purification, physical and chemical purification, chemical purification, biochemical purification, thermal purification, electrochemical purification from heavy metal ions and membrane purification methods. It is shown that the most optimal methods for treating sewage from oil products are mechanical and physical and chemical purification.

**Ключевые слова:** методы очистки производственных сточных вод; механическая очистка; физико-химическая очистка; химическая очистка; биохимическая очистка; термическая очистка; электрохимическая очистка от ионов тяжёлых металлов.

**Keywords:** methods of industrial sewage treatment; mechanical purification; physical and chemical purification; chemical purification; biochemical purification; thermal purification; electrochemical purification from ions of heavy metals.

#### *Введение*

Природные водоёмы служат естественным аккумулятором большинства загрязняющих веществ, поступающих непосредственно в атмосферу или литосферу. Это связано с глобальным круговоротом воды, способностью воды растворять различные газы и минеральные вещества, а также с тем, что любой водоём служит своего рода ямой, куда вместе с потоками воды смываются с суши всевозможные твёрдые частицы. Кроме того, вода в силу широкого использования в быту, сельском хозяйстве, промышленности подвержена постоянному непосредственному антропогенному загрязнению. Эта использованная человеком сточная вода вновь поступает в природные водоёмы без очистки или после неполной очистки.

Во все водные системы, загрязняющие вещества поступают в растворённом или суспензированном состоянии. Попадая в водную систему, они растворяются в ней и переносятся за счёт движения водных масс, другие адсорбируются на взвешенных частицах и оседают на дно, третьи могут вовлекаться в биологические циклы и переноситься различными организмами. Распределение веществ в воде зависит от многих локальных условий: скорости и характера движения воды, осадков, наносов, физико-химических свойств загрязняющих веществ, их устойчивости в воде и т.п.

В загрязнённой воде имеются две зоны концентрирования – придонный осадок и поверхностная плёнка.

На дно оседают нерастворимые в воде соединения, а сам осадок является сорбентом многих веществ. Например, нерастворимые в воде хлорорганические соединения оседают на дне и сохраняются там длительное время. Поэтому химический состав донных отложений позволяет получить общую картину загрязнения водоёма за длительный период.

Поверхностная плёнка – особая область, её толщина 50–500 мкм. В поверхностной плёнке протекают равновесные процессы массообмена между воздухом и во-

дой. Установлено, что в поверхностной плёнке толщиной 100–150 мкм концентрируется множество загрязняющих веществ: синтетические поверхностно-активные вещества (СПАВ), нефтепродукты, тяжёлые металлы и др.

В случае образования поверхностных плёнок, содержащих нефтяные углеводороды и СПАВ, нарушается газообмен на границе «воздух – вода», что пагубно отражается на состоянии гидробиоцинозов.

Все известные технологии переработки нефтешламов по методам переработки можно разделить на следующие группы:

- механический и адсорбционный сбор нефтепродуктов (механический способ очистки применяется при сильной степени загрязнения и замазученности);
- физико-химические (экстракция растворителями, химическое капсулирование, сорбция, термическая десорбция (крекинг));
- химические – экстрагирование с помощью растворителей, отверждение с применением неорганических (цемент, жидкое стекло, глина) и органических (эпоксидные и полистирольные смолы, полиуретаны и др.) добавок;
- биохимические;
- термические;
- электрохимические (электрофлотационные установки, электролизёры, установки для электрокоагуляции и т.д.);
- мембранные (обратный осмос, ультрафильтрация, испарение через мембрану).

### ***Методы очистки производственных сточных вод***

#### **Механическая очистка**

Процеживание. Перед более тонкой очисткой сточные воды процеживают через решётки и сита, которые устанавливают перед отстойниками с целью извлечения из них крупных примесей, которые могут засорить трубы и каналы. Снятые с решёток загрязнения направляют на переработку. Для измельчения отходов используют дробилки. Решётки-дробилки представляют собой агрегат, совмещающий функции решётки и дробилки. Дробилки измельчают отходы, не извлекая их из воды.

Для удаления более мелких взвешенных веществ, а также ценных продуктов применяют сита, которые могут быть двух типов: барабанные или дисковые. Сита применяют в текстильной, целлюлозно-бумажной и кожевенной промышленности.

Для разделения взвешенных частиц на фракции могут быть использованы фракционаторы, основной частью которых является вертикальная сетка, разделяющая ёмкость на две части. Диаметр отверстий сетки 60–100 мкм. Сточная вода через сопло поступает внутрь фракционатора и делится на грубую и тонкую фракции. При разделении 50–80 % взвешенных частиц остаётся в грубой фракции.

Отстаивание. Отстаивание применяют для осаждения из сточных вод грубодисперсных примесей. Осаждение происходит под действием силы тяжести. Для проведения процесса используют песколовки, отстойники и осветлители. В осветлителях одновременно с отстаиванием происходит фильтрация сточных вод через слой взвешенных частиц.

Как правило, сточные воды содержат взвешенные частицы различной формы и размера. Такие воды представляют собой полидисперсные гетерогенные агрегативно-неустойчивые системы. В процессе осаждения размер, плотность и форма частиц, а также физические свойства системы изменяются. Кроме того, при слиянии различных по химическому составу сточных вод могут образовываться твёрдые вещества, в том числе и коагулянты. Эти явления также оказывают влияние на форму и размеры частиц. Всё это усложняет установление действительных закономерностей процесса осаждения.

Отстойники. Отстойник является основным сооружением механической очистки сточных вод, используется для удаления оседающих или всплывающих грубодисперсных веществ. Различают первичные отстойники, которые устанавливают перед сооружениями биологической или физико-химической очистки, и вторичные отстойники – для выделения активного ила или биоплёнки. В зависимости от направления движения потока воды отстойники подразделяют на горизонтальные, вертикальные и радиаль-

ные. К отстойникам относят и осветлители, в которых одновременно с отстаиванием сточная вода фильтруется через слой взвешенного осадка, а также осветлители-перегниватели и двухъярусные отстойники, где одновременно с осветлением воды происходит уплотнение выпавшего осадка.

Процесс отстаивания используют и для очистки производственных сточных вод от нефти, масел, смол, жиров и др.

**Фильтрование.** Фильтрование применяют для выделения из сточных вод тонкодиспергированных твёрдых или жидких веществ, удаление которых отстаиванием затруднено. Разделение проводят при помощи пористых перегородок, пропускающих жидкость и задерживающих диспергированную фазу. Процесс идет под действием гидростатического давления столба жидкости, повышенного давления над перегородкой или вакуума после перегородки.

**Фильтрование через фильтрующие перегородки.** Выбор перегородок зависит от свойств сточной воды, температуры, давления фильтрования и конструкции фильтра.

В качестве перегородки используют металлические перфорированные листы и сетки из нержавеющей стали, алюминия, никеля, меди, латуни и др., а также разнообразные тканевые перегородки (асбестовые, стеклянные, хлопчатобумажные, шерстяные, из искусственного и синтетического волокна).

Процесс фильтрования проводят с образованием осадка на поверхности фильтрующей перегородки или с закупоркой пор фильтрующей перегородки.

Осадки, которые образуются в процессе фильтрования, могут быть сжимаемыми и несжимаемыми.

Для фильтрования используют различные по конструкции фильтры. Основные требования к ним: высокая эффективность выделения примесей и максимальная скорость фильтрования. Фильтры подразделяют по различным признакам:

- по характеру протекания процесса – периодические и непрерывные;
- по виду процесса – для разделения, сгущения и осветления;
- по давлению при фильтровании – под вакуумом (до 0,085 МПа), под давлением (от 0,3 до 0,5 МПа) или при гидростатическом давлении столба жидкости (до 0,05 МПа);
- по направлению фильтрования – вниз, вверх или вбок;
- по конструктивным признакам;
- по способу съёма осадка, наличию промывки и обезвоживания осадка, по форме и положению поверхности фильтрования.

Механизмы извлечения частиц из воды сводятся к следующим:

- 1) процеживание, при котором извлечение частиц является чисто механическим;
- 2) гравитационное осаждение;
- 3) инерционное захватывание;
- 4) химическая адсорбция;
- 5) физическая адсорбция;
- 6) адгезия;
- 7) коагуляционное осаждение;
- 8) биологическое выращивание.

В общем случае эти механизмы могут действовать совместно, и процесс фильтрования состоит из трёх стадий:

- 1) перенос частиц на поверхность вещества, образующего слой;
- 2) прикрепление к поверхности;
- 3) отрыв от поверхности.

По характеру механизма задерживания взвешенных частиц различают два вида фильтрования:

- 1) фильтрование через плёнку (осадок) загрязнений, образующуюся на поверхности зёрен загрузки;
- 2) фильтрование без образования плёнки загрязнений.

В первом случае задерживаются частицы, размер которых больше пор материала, а затем образуется слой загрязнений, который является также фильтрующим материалом. Такой процесс характерен для медленных фильтров, которые работают при

малых скоростях фильтрования. Во втором случае фильтрование происходит в толще слоя загрузки, где частицы загрязнений удерживаются на зёрнах фильтрующего материала адгезионными силами. Такой процесс характерен для скоростных фильтров.

Степень очистки фильтрованием зависит от напряжённости магнитного поля, скорости течения жидкости, её вязкости, расположения силовых полей относительно направления потока жидкости.

Фильтрование эмульгированных веществ. При фильтровании эмульсий через зернистый слой имеет значение первоначальный характер поверхности. При гидрофобной поверхности прилипание частиц сильнее, чем при гидрофильной, так как на поверхности зёрен гидрофильных материалов имеется гидратная оболочка. Прилипание происходит только там, где эта оболочка нарушена.

#### **Физико-химическая очистка**

К физико-химическим методам очистки сточных вод относят коагуляцию, флотацию, адсорбцию, ионный обмен, экстракцию, ректификацию, выпаривание, дистилляцию, обратный осмос и ультрафильтрацию, кристаллизацию, десорбцию и др. Эти методы используют для удаления из сточных вод тонкодисперсных взвешенных частиц (твёрдых и жидких), растворимых газов, минеральных и органических веществ.

Использование физико-химических методов для очистки сточных вод по сравнению с биохимическими имеет ряд преимуществ:

- 1) возможность удаления из сточных вод токсичных, биохимически неокисляемых органических загрязнений;
- 2) достижение более глубокой и стабильной степени очистки;
- 3) меньшие размеры сооружений;
- 4) меньшая чувствительность к изменениям нагрузок;
- 5) возможность полной автоматизации;
- 6) более глубокая изученность кинетики некоторых процессов, а также вопросов моделирования, математического описания и оптимизации, что важно для правильного выбора и расчёта аппаратуры;
- 7) методы не связаны с контролем за деятельностью живых организмов;
- 8) возможность рекуперации различных веществ.

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

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

Для коллоидных частиц характерно образование на поверхности частиц двойного электрического слоя. Одна часть двойного слоя фиксирована на поверхности раздела фаз, а другая создаёт облако ионов, т.е. одна часть двойного слоя является неподвижной, а другая подвижной (диффузный слой). Разность потенциалов, возникающая между неподвижной и подвижной частями слоя (в объёме жидкости) называется дзета-потенциалом ( $\zeta$ ) или электрокинетическим потенциалом, отличным от термодинамического потенциала ( $E$ ), который представляет собой разность потенциалов между поверхностью частиц и жидкостью. Дзета-потенциал зависит как от ( $E$ ), так и от толщины двойного

слоя. Его значение определяет величину электростатических сил отталкивания частиц, которые предохраняют частицы от слипания друг с другом. Малый размер коллоидных частиц загрязнений и отрицательный заряд, распределённый на поверхности этих частиц, обуславливает высокую стабильность коллоидной системы.

Чтобы вызвать коагуляцию коллоидных частиц, необходимо снизить величину их дзета-потенциала до критического значения добавлением ионов, имеющих положительный заряд. Таким образом, при коагуляции происходит дестабилизация коллоидных частиц вследствие нейтрализации их электрического заряда. Эффект коагуляции зависит от валентности иона коагулянта, несущего заряд, противоположный знаку заряда частицы. Чем выше валентность, тем более эффективно коагулирующее действие.

Для начала коагуляции частицы должны приблизиться друг к другу на расстояние, при котором между ними действуют силы притяжения и химического сродства. Сближение частиц происходит в результате броуновского движения, а также при ламинарном или турбулентном движении потока воды. Коагулирующее действие солей есть результат гидролиза, который проходит вслед за растворением.

Соли железа как коагулянты имеют ряд преимуществ перед солями алюминия:

- лучшее действие при низких температурах воды;
- более широкая область оптимальных значений pH среды;
- большая прочность и гидравлическая крупность хлопьев;
- возможность использовать для вод с более широким диапазоном солевого состава;
- способность устранять вредные запахи и привкусы, обусловленные присутствием сероводорода.

Однако имеются и недостатки:

- образование при реакции катионов железа с некоторыми органическими соединениями сильно окрашивающих растворимых комплексов;
- сильные кислотные свойства, усиливающие коррозию аппаратуры;
- менее развитая поверхность хлопьев.

При использовании смесей  $Al_2(SO_4)_3$  и  $FeCl_3$  в соотношениях от 1 : 1 до 1 : 2 достигается лучший результат коагулирования, чем при раздельном использовании реагентов. Происходит ускорение осаждения хлопьев. Кроме названных коагулянтов для обработки сточных вод могут быть использованы различные глины, алюминийсодержащие отходы производства, травильные растворы, пасты, смеси, шлаки, содержащие диоксид кремния.

Оптимальную дозу реагента устанавливают на основании пробного коагулирования. Скорость коагуляции зависит от концентрации электролита.

При малых концентрациях электролита эффективность соударений частиц, т.е. отношение числа столкновений, окончившихся слипанием, к общему числу столкновений близка к нулю. По мере роста концентрации скорость коагуляции увеличивается, но не все столкновения эффективны – такую коагуляцию называют медленной. При общем числе столкновений, равном единице, наступает быстрая коагуляция, при которой все столкновения частиц заканчиваются образованием агрегатов.

В полидисперсных системах коагуляция происходит быстрее, чем в монодисперсных, так как крупные частицы при оседании увлекают за собой более мелкие. Форма частиц также влияет на скорость коагуляции. Например, удлинённые частицы коагулируют быстрее, чем шарообразные.

Флокуляция – это процесс агрегации взвешенных частиц при добавлении в сточную воду высокомолекулярных соединений, называемых флокулянтами. В отличие от коагуляции при флокуляции агрегация происходит не только при непосредственном контакте частиц, но и в результате взаимодействия молекул адсорбированного на частицах флокулянта.

Флокуляцию проводят для интенсификации процесса образования хлопьев гидроксидов алюминия и железа с целью повышения скорости их осаждения. Использование флокулянтов позволяет снизить дозы коагулянтов, уменьшить продолжительность процесса коагуляций и повысить скорость осаждения образующихся хлопьев.

Для очистки сточных вод используют природные и синтетические флокулянты. К природным флокулянтам относятся крахмал, декстрин, эфиры, целлюлозы и др.

Процесс очистки сточных вод коагуляцией и флокуляцией состоит из следующих стадий: дозирование и смешение реагентов со сточной водой; хлопьеобразование и осаждение хлопьев. Для смешения коагулянтов с водой применяют гидравлические и механические смесители. В гидравлических смесителях смешение происходит вследствие изменения направления движения и скорости потока воды. В механических смесителях-аппаратах с мешалкой процесс перемешивания должен быть равномерным и медленным, чтобы частицы при сближении образовывали хлопья, которые не разрушались бы при вращении мешалки.

После смешения сточных вод с реагентами воду направляют в камеры хлопьеобразования. Используют перегородчатые, вихревые и с механическими мешалками камеры. Образование хлопьев в камерах протекает медленно за 10–30 мин. Перегородчатая камера представляет собой резервуар, разделённый перегородками на ряд последовательно проходимых водой коридоров. Скорость воды в коридорах принимают 0,2–0,3 м/с.

Осаждение хлопьев происходит в отстойниках и осветлителях. Часто стадии смешения, коагулирования и осаждения проводят в одном аппарате.

**Флотация.** Флотацию применяют для удаления из сточных вод нерастворимых диспергированных примесей, которые самопроизвольно плохо отстаиваются. В некоторых случаях флотацию используют и для удаления растворённых веществ, например, ПАВ. Такой процесс называют пенной сепарацией или пенным концентрированием. Флотацию применяют для очистки сточных вод многих производств: нефтеперерабатывающих, искусственного волокна, целлюлозно-бумажных, кожевенных, машиностроительных, пищевых, химических. Её используют также для выделения активного ила после биохимической очистки. Достоинствами флотации являются непрерывность процесса, широкий диапазон применения, небольшие капитальные и эксплуатационные затраты, простая аппаратура, селективность выделения примесей, по сравнению с отстаиванием большая скорость процесса, а также возможность получения шлама более низкой влажности (90–95 %), высокая степень очистки (95–98 %), возможность рекуперации удаляемых веществ. Флотация сопровождается аэрацией сточных вод, снижением концентрации ПАВ и легко окисляемых веществ, бактерий и микроорганизмов. Всё это способствует успешному проведению последующих стадий очистки сточных вод.

Элементарный акт флотации заключается в следующем: при сближении поднимающегося в воде пузырька воздуха с твёрдой гидрофобной частицей разделяющая их прослойка воды при некоторой критической толщине прорывается и происходит слипание пузырька с частицей. Затем комплекс «пузырёк – частица» поднимается на поверхность воды, где пузырьки собираются, и возникает пенный слой с более высокой концентрацией частиц, чем в исходной сточной воде.

Возможность образования флотационного комплекса «частица – пузырьёк», скорость процесса и прочность связи, продолжительность существования комплекса зависят от природы частиц, а также от характера взаимодействия реагентов с их поверхностью и от способности частиц смачиваться водой.

Поверхностно-активные вещества – реагенты-собиратели, адсорбируясь на частицах, понижают их смачиваемость, т.е. делают их гидрофобными. В качестве реагентов-собирателей используют масла, жирные кислоты и их соли, меркаптаны, ксантогенаты, дитиокарбонаты, алкилсульфаты, амины и др. Повышения гидрофобности частиц можно достичь и сорбцией молекул растворённых газов на их поверхности.

Для частиц, хорошо смачиваемых водой, следовательно, прочность прилипания минимальна, для несмачиваемых частиц – максимальна.

Эффект разделения флотацией зависит от размера и количества пузырьков воздуха. По некоторым данным, оптимальный размер пузырьков равен 15–30 мкм. При этом необходима высокая степень насыщения воды пузырьками или большое газосодержание. Удельный расход воздуха снижается с повышением концентрации примесей, так как увеличивается вероятность столкновения и прилипания. Большое значение имеет стабилизация размеров пузырьков в процессе флотации. Для этой цели вводят различные пенообразователи, которые уменьшают поверхностную энергию раздела фаз. К ним относят масло, крезол, фенолы, алкилсульфат натрия и др. Некоторые из этих веществ обладают собирательными и пенообразующими свойствами.

Вес частиц не должен превышать силы прилипания её к пузырьку и подъёмной силы пузырьков. Размер частиц, которые хорошо флотируются, зависит от плотности материала и равен 0,2–1,5 мм.

Флотация может быть использована при сочетании с флокуляцией. Этот процесс иногда называют флотацией. При проведении флотации хлопьев после коагулирования необходимо учитывать, что вероятность прилипания пузырьков газа к свежесформованным хлопьям выше, чем к хлопьям, имеющим «возраст» несколько часов. Различают следующие способы флотационной обработки сточных вод:

- с выделением воздуха из растворов;
- с механическим диспергированием воздуха;
- с подачей воздуха через пористые материалы, электрофлотацию и химическую флотацию.

Флотация с выделением воздуха из раствора. Этот способ применяют для очистки сточных вод, которые содержат очень мелкие частицы загрязнений. Сущность способа заключается в создании пересыщенного раствора воздуха в сточной жидкости. При уменьшении давления из раствора выделяются пузырьки воздуха, которые флотируют загрязнения. В зависимости от способа создания пересыщенного раствора воздуха в воде различают вакуумную, напорную и эрлифтную флотацию.

Эрлифтные установки применяют для очистки сточных вод в химической промышленности. Они просты по устройству, затраты энергии на проведение процесса в них в 2–4 раза меньше, чем в напорных установках.

Сточная вода из ёмкости, находящейся на высоте 20–30 м, поступает в аэратор. Туда же подают сжатый воздух, который растворяется под повышенным давлением. Поднимаясь по эрлифтному трубопроводу, жидкость обогащается пузырьками воздуха, который выделяется во флотаторе. Образующаяся пена с частицами удаляется самоотёком или скребком. Осветлённую воду направляют на дальнейшую очистку.

Флотация с механическим диспергированием воздуха. Механическое диспергирование воздуха во флотационных машинах обеспечивается турбинами насосного типа – импеллерами, которые представляют собой диск с радиальными обращёнными вверх лопатками. Такие установки широко используют при обогащении полезных ископаемых. В последнее время их стали применять и для очистки сточных вод с высоким содержанием взвешенных частиц (более 2 г/л). При вращении импеллера в жидкости возникает большое число мелких вихревых потоков, которые разбиваются на пузырьки определённой величины. Степень измельчения и эффективность очистки зависят от скорости вращения импеллера.

Чем больше скорость, тем меньше пузырёк и тем больше эффективность процесса. Однако при высоких окружных скоростях резко возрастает турбулентность потока и может произойти разрушение хлопьевидных частиц, что приведёт к снижению эффективности процесса очистки. Сточная вода поступает в приёмный карман флотационной машины по трубопроводу и попадает в импеллер, который крутится на нижнем конце вала. Вал заключен в трубку, через которую засасывается воздух, так как при вращении импеллера образуется зона пониженного давления. Для флотации требуется высокая степень насыщения воды воздухом (0,1–0,5 объёмов воздуха на 1 объём воды). Обычно флотационная машина состоит из нескольких последовательно соединённых камер. Диаметр импеллеров 600–700 мм.

Пневматические установки применяют для очистки сточных вод, содержащих растворённые примеси, агрессивные по отношению к механизмам, имеющим движущиеся части (насосы, импеллеры).

Измельчение пузырьков воздуха достигается при пропускании его через специальные сопла на воздухораспределительных трубках. Обычно применяют сопла с отверстиями диаметром 1,0–1,2 мм, рабочее давление перед ними 0,3–0,5 МПа. Скорость струи воздуха на выходе из сопел 100–200 м/с. Продолжительность флотации в каждом случае устанавливают экспериментально, обычно в пределах 15–20 мин.

Флотация при помощи пористых пластин. При пропускании воздуха через пористые керамические пластины или колпачки получают мелкие пузырьки.

Этот способ флотации по сравнению с другими имеет следующие преимущества: простота конструкции флотационной камеры; меньшие затраты энергии (отсут-

ствуют насосы, импеллеры). Недостатки способа: частое засорение и зарастание отверстий пористого материала; трудность подбора материала с одинаковыми отверстиями, обеспечивающего образование мелких и равных по размеру пузырьков.

Для очистки небольших количеств сточных вод применяют флотационные камеры с пористыми колпачками. Сточную воду подают сверху, а воздух в виде пузырьков – через пористые колпачки. Пена переливается в кольцевой желоб и удаляется из него. Осветлённую воду отводят через регулятор уровня. Установки могут иметь одну или несколько ступеней. В установках большой производительности воздух подают через фильтросные пластины.

Эффект флотации зависит от величины отверстий материала, давления воздуха, расхода воздуха, продолжительности флотации, уровня воды во флотаторе. По опытным данным размер отверстий должен быть от 4 до 20 мкм, давление воздуха 0,1–0,2 МПа, расход воздуха 40–70 м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup>·ч), продолжительность флотации 20–30 мин., уровень воды в камере до флотации 1,5–2,0 м.

Рассмотрим другие способы флотации – химическую, биологическую и ионную.

Химическая флотация. При введении в сточную воду некоторых веществ для её обработки могут протекать химические процессы с выделением газов O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> и др. Пузырьки этих газов при некоторых условиях могут прилипнуть к нерастворимым взвешенным частицам и выносить их в пенный слой. Такое явление, например, наблюдается при обработке сточных вод хлорной известью с введением коагулянтов. Сточные воды поступают в реакционную камеру. Туда же подают реагенты. Во избежание дегазации время пребывания сточной воды в камере должно быть минимальным. После насыщения вода поступает во флотационную камеру. Недостаток метода – большой расход реагентов.

Ионная флотация. Этот процесс ведут следующим образом: в сточную воду вводят воздух, разбивая его на пузырьки каким-либо способом, и собиратель (поверхностно-активные вещества). Собиратель образует в воде ионы, которые имеют заряд, противоположный заряду извлекаемого иона. Ионы собирателя и загрязнений концентрируются на поверхности газовых пузырьков и выносятся ими в пену. Пену удаляют из флотационной камеры и разрушают; из неё извлекают сконцентрированные ионы удаляемого вещества.

Очистка методом пенного фракционирования (пенной сепарацией). Пенное фракционирование основано на селективной адсорбции одного или нескольких растворённых веществ на поверхности газовых пузырьков, которые поднимаются вверх через раствор. Образовавшаяся пена обогащается адсорбированным веществом, что и обеспечивает парциальную сепарацию компонентов раствора.

Этот процесс используют для удаления ПАВ из сточной воды; он аналогичен процессу адсорбции на твёрдых сорбентах.

Сепаратор имеет несколько камер, в каждую из которых вводят воздух. Высота слоя воды в камерах составляет 0,5–0,8 м. Очищенная вода поступает в сборник, а пену вентилятором подают в циклон (в вентиляторе происходит частичное разрушение пены), где газовая фаза отделяется от жидкости. Из циклона смесь воды с пеной поступает в отстойник, где происходит разделение. Вода поступает в камеру сепаратора, а пена – в камеру концентрирования.

В процессе пенной сепарации происходит не только извлечение ПАВ, но одновременное удаление из воды суспендированных или эмульгированных частиц, а также частичное удаление растворённых веществ.

Воздух в сточную воду можно подавать через перфорированные трубы, мелкопористые материалы, при помощи импеллера, а также из пересыщенных растворов при снижении давления над жидкостью (при напорной флотации) и при электрофлотации. Наибольшая степень удаления ПАВ из сточной воды достигается при диспергировании воздуха через пористые пластины.

В процессе разделения образуется пена с повышенной концентрацией ПАВ, количество которой пропорционально концентрации ПАВ и расходу сточной воды. Выделение ПАВ из стойкой пены связано со значительными трудностями, поэтому она в большинстве случаев является отходом.

Процесс разрушения пенного слоя протекает с небольшой скоростью.



Для ускорения процесса разрушения пены могут быть использованы пеногасители, в качестве которых применяют кремнийорганические и германийорганические соединения. Однако при использовании пеногасителей происходит дополнительное загрязнение пеноконденсата. Исходя из этого, целесообразнее использовать термические, электрические и механические способности гашения пены.

Таким образом, процесс очистки сточных вод от ПАВ методом пенного фракционирования имеет следующие недостатки:

- 1) образуется обогащенный ПАВ конденсат, который медленно разрушается;
- 2) при увеличении концентрации ПАВ в сточной воде эффективность очистки снижается.

Предложен способ очистки от ПАВ, сочетающий пенное фракционирование и радиационную деструкцию и исключаящий отход пены. Процесс можно проводить в одном или двух аппаратах.

Метод позволяет очищать сточные воды с высоким содержанием ПАВ любого типа и строения. Следует отметить, что полная деструкция ПАВ до воды и  $\text{CO}_2$  экономически нецелесообразна. Радиационную деструкцию проводят до образования продуктов, легко окисляемых биологически.

Адсорбция. Адсорбционные методы широко применяют для глубокой очистки сточных вод от растворённых органических веществ после биохимической очистки, а также в локальных установках, если концентрация этих веществ в воде невелика и они биологически не разлагаются или являются сильнотоксичными. Применение локальных установок целесообразно, если вещество хорошо адсорбируется при небольшом удельном расходе адсорбента.

Адсорбцию используют для обезвреживания сточных вод от фенолов, гербицидов, пестицидов, ароматических нитросоединений, ПАВ, красителей и др. Достоинством метода является высокая эффективность, возможность очистки сточных вод, содержащих несколько веществ, а также рекуперации этих веществ. Адсорбционная очистка вод может быть регенеративной, т.е. с извлечением вещества из адсорбента и его утилизацией, и деструктивной, при которой извлеченные из сточных вод вещества уничтожаются вместе с адсорбентом. Эффективность адсорбционной очистки достигает 80–95 % и зависит от химической природы адсорбента, величины адсорбционной поверхности и её доступности, от химического строения вещества и его состояния в растворе.

Адсорбенты. В качестве сорбентов используют активные угли, синтетические сорбенты и некоторые отходы производства (золу, шлаки, опилки и др.).

Минеральные сорбенты – глины, силикагели, алюмогели и гидроксиды металлов для адсорбции различных веществ из сточных вод используют мало, так как энергия взаимодействия их с молекулами воды велика – иногда превышает энергию адсорбции. Наиболее универсальными из адсорбентов являются активные угли, однако они должны обладать определенными свойствами.

Активные угли должны слабо взаимодействовать с молекулами воды и хорошо с органическими веществами, быть относительно крупнопористыми (с эффективным радиусом адсорбционных пор в пределах 0,8–5,0 нм), чтобы их поверхность была доступна для больших и сложных органических молекул. При малом времени контакта с водой они должны иметь высокую адсорбционную ёмкость, высокую селективность и малую удерживающую способность при регенерации. При соблюдении переднего условия затраты на реагенты для регенерации угля будут небольшими. Угли должны быть прочными, быстро смачиваться водой, иметь определённый гранулометрический состав. В процессе очистки используют мелкозернистые адсорбенты с частицами размером 0,25–0,5 мм и высокодисперсные угли с частицами размером менее 40 мкм.

Важно, чтобы угли обладали малой каталитической активностью по отношению к реакциям окисления, конденсации и др., так как некоторые органические вещества, находящиеся в сточных водах, способны окисляться и осмоляться. Эти процессы ускоряются катализаторами. Осмелившиеся вещества забивают поры адсорбента, что затрудняет его низкотемпературную регенерацию. Наконец, они должны иметь низкую стоимость, не уменьшать адсорбционную ёмкость после регенерации и обеспечивать большое число циклов работы. Сырьём для активных углей может быть практически

любой углеродсодержащий материал: уголь, древесина, полимеры, отходы пищевой, целлюлозно-бумажной и других отраслей промышленности.

Адсорбционная способность активных углей является следствием сильно развитой поверхности и пористости. Основы процесса адсорбции. Вещества, хорошо адсорбируемые из водных растворов активными углями, имеют выпуклую изотерму адсорбции, а плохо адсорбирующиеся – вогнутую. Изотерму адсорбции вещества, находящегося в сточной воде, определяют опытным путём.

Скорость процесса адсорбции зависит от концентрации, природы и структуры растворённых веществ, температуры воды, вида и свойств адсорбента. В общем случае процесс адсорбции складывается из трёх стадий:

- 1) переноса вещества и сточной воды к поверхности зёрен адсорбента (внешне диффузионная область);
- 2) собственно адсорбционный процесс;
- 3) перенос вещества внутри зёрен адсорбента (внутри диффузионная область).

Принято считать, что скорость собственно адсорбции велика и не лимитирует общую скорость процесса. Следовательно, лимитирующей стадией может быть внешняя диффузия либо внутренняя диффузия. В некоторых случаях процесс лимитируется обеими этими стадиями.

Во внешне диффузионной области скорость массопереноса в основном определяется интенсивностью турбулентности потока, которая в первую очередь зависит от скорости жидкости. Во внутри диффузионной области интенсивность массопереноса зависит от вида и размеров пор адсорбента, от форм и размера его зёрен, от размера молекул адсорбирующихся веществ, от коэффициента массопроводности.

Учитывая все эти обстоятельства, определяют условия, при которых адсорбционная очистка сточных вод идет с оптимальной скоростью. Процесс целесообразно проводить при таких гидродинамических режимах, чтобы он лимитировался во внутри диффузионной области, сопротивление которой можно снизить, изменяя структуру адсорбента, уменьшая размеры зерна. При значениях  $w$  и  $d$  меньше указанных, процесс лимитируется по внешне диффузионной области, при больших значениях – во внутри диффузионной.

**Адсорбционные установки.** Процесс адсорбционной очистки сточной воды ведут при интенсивном перемешивании адсорбента с водой, при фильтровании воды через слой адсорбента или в псевдосжиженном слое на установках периодического и непрерывного действия. При смешивании адсорбента с водой используют активный уголь в виде частиц 0,1 мм и меньше. Процесс проводят в одну или несколько ступеней.

Статическая одноступенчатая адсорбция нашла применение в тех случаях, когда адсорбент очень дешёв или является отходом производства. Более эффективно (при меньшем расходе адсорбента) процесс протекает при использовании многоступенчатой установки. При этом в первую ступень вводят столько адсорбента, сколько необходимо для снижения концентрации загрязнений, затем адсорбент отделяют отстаиванием или фильтрованием, а сточную воду направляют во вторую ступень, куда вводят свежий адсорбент. По окончании процесса адсорбции во второй ступени концентрация загрязнений в воде уменьшается от  $C_1$  до  $C_2$  и т.д.

В динамических условиях процесс очистки проводят при фильтровании сточной воды через слой адсорбента. Скорость фильтрования зависит от концентрации растворённых веществ и колеблется от 2–4 до 5–6  $\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ . Вода в колонне движется снизу вверх, заполняя всё сечение. Адсорбент применяют в виде частиц размером в пределах 1,5–5,0 мм. При более мелких зёрнах возрастает сопротивление фильтрованию жидкости. Уголь укладывают на слой гравия, расположенного на решётке. Во избежание забивки адсорбента сточная вода не должна содержать твёрдых взвешенных примесей.

В одной колонне при неподвижном слое угля процесс очистки ведут периодически до проскока, а затем адсорбент выгружают и регенерируют. При непрерывном процессе используют несколько колонн. По такой схеме две колонны работают последовательно, а третья отключена на регенерацию. При проскоке в средней колонне на регенерацию отключают первую колонну.

В момент проскока в колонне появляется слой адсорбента, который не работает. Этот слой называют «мёртвым» слоем. Если одновременно выводить из колонны

«мёртвый» слой и вводить в неё такой же слой, свежего адсорбента, то колонна будет работать непрерывно. Для подачи адсорбента имеются специальные дозаторы.

Установки с псевдосжиженным слоем (периодического или непрерывного действия) целесообразно применять при высоком содержании взвешенных веществ в сточной воде. Размер частиц адсорбента при этом должен быть равным 0,5–1,0 мм. Скорость потока для частиц указанных размеров находится в пределах, 8–12 м/ч.

Регенерация адсорбента. Важнейшей стадией процесса адсорбционной очистки является регенерация активного угля. Адсорбированные вещества из угля извлекают десорбцией насыщенным или перегретым водяным паром либо нагретым инертным газом. Температура перегретого пара при этом (при избыточном давлении 0,3–0,6 МПа) равна 200–300 °С, а инертных газов 120–140 °С. Расход пара при отгонке легколетучих веществ равен 2,5–3,0 кг на 1 кг отгоняемого вещества, для высококипящих – в 5–10 раз больше. После десорбции пары конденсируют, вещество извлекают из конденсата.

Для регенерации углей может быть использована и экстракция (жидкофазная десорбция) органическими низкокипящими и легко перегоняющимися с водяным паром растворителями. При регенерации органическими растворителями (метанолом, бензолом, толуолом, дихлорэтаном и др.) процесс проводят при нагревании или без нагревания. По окончании десорбции остатки растворителей из угля удаляют острым паром или инертным газом. Для десорбции адсорбированных слабых органических электролитов их переводят в диссоциированную форму. При этом ионы переходят в раствор, заключенный в порах угля, откуда их вымывают горячей водой, раствором кислот (для удаления органических оснований) или раствором щелочей (для удаления кислот).

В некоторых случаях перед регенерацией адсорбированное вещество путём химического превращения переводят в другое вещество, которое легче извлекается из адсорбента. В том случае, когда адсорбированные вещества не представляют ценности, проводят деструктивную регенерацию химическими реагентами (окислением хлором, озоном или термическим путём). Термическую регенерацию проводят в печах различной конструкции при температуре 700–800 °С в бескислородной среде. Регенерацию ведут смесью продуктов горения газа или жидкого топлива и водяного пара. Она связана с потерей части адсорбента (15–20 %). Разрабатываются биологические методы регенерации углей, при которых адсорбированные вещества биохимически окисляются. Этот способ регенерации значительно удлиняет срок использования сорбента.

### **Химическая очистка**

К химическим методам очистки сточных вод относят нейтрализацию, окисление и восстановление. Все эти методы связаны с расходом различных реагентов, поэтому дороги. Их применяют для удаления растворимых веществ и в замкнутых системах водоснабжения. Химическую очистку проводят иногда как предварительную перед биологической очисткой или после неё как метод доочистки сточных вод.

Нейтрализация. Сточные воды, содержащие минеральные кислоты или щелочи, перед сбросом их в водоемы или перед использованием в технологических процессах нейтрализуют. Практически нейтральными считаются воды, имеющие рН = 6,5–8,5.

Нейтрализацию можно проводить различным путём:

- смешением кислых и щелочных сточных вод;
- добавлением реагентов;
- фильтрованием кислых вод через нейтрализующие материалы;
- адсорбцией кислых газов щелочными водами или адсорбцией аммиака кислыми водами.

Выбор метода нейтрализации зависит от объёма и концентрации сточных вод, от режима их поступления, наличия и стоимости реагентов. В процессе нейтрализации могут образовываться осадки, количество которых зависит от концентрации и состава сточных вод, а также от вида и расхода используемых реагентов.

Нейтрализация смешением. Этот метод применяют, если на одном предприятии или на соседних предприятиях имеются кислые и щелочные воды, не загрязнённые другими компонентами. Кислые и щелочные воды смешивают в ёмкости с мешалкой и без мешалки. В последнем случае перемешивание ведут воздухом при его скорости в линии подачи 20–40 м/с.

При переменной концентрации сточных вод в схеме предусматривают установку усреднителя или обеспечивают автоматическое регулирование подачи в камеру смешения. Расчёт соотношения сточных вод, направляемых в камеру смешения, проводят по стехиометрическим уравнениям.

При избытке кислых или щелочных сточных вод добавляют соответствующие реагенты. Нейтрализованную воду используют в производстве, а осадок обезвоживают на шламовых площадках или вакуум-фильтрах.

Нейтрализация путём добавления реагентов. Для нейтрализации кислых вод могут быть использованы NaOH, KOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>OH (аммиачная вода), CaCO<sub>3</sub>, MgCO<sub>3</sub>, (CaCO<sub>3</sub>·MgCO<sub>2</sub>), цемент. Однако наиболее дешёвым реагентом является гидроксид кальция (известковое молоко) с содержанием активной извести Ca(OH)<sub>2</sub> 5–10 %. Соду и гидроксид натрия следует использовать, если они являются отходами производства. Иногда для нейтрализации применяют различные отходы производства. Например, шлаки сталеплавильного, феррохромового и доменного производств используют для нейтрализации вод, содержащих серную кислоту.

Окисление и восстановление. Для очистки сточных вод используют следующие окислители: газообразный и сжиженный хлор, диоксид хлора, хлорат кальция, гипохлориты кальция и натрия, перманганат калия, бихромат калия, пероксид водорода, кислород воздуха, пероксосерные кислоты, озон, пиролюзит и др.

В процессе окисления токсичные загрязнения, содержащиеся в сточных водах, в результате химических реакций переходят в менее токсичные, которые удаляют из воды. Очистка окислителями связана с большим расходом реагентов, поэтому её применяют только в тех случаях, когда вещества, загрязняющие сточные воды, нецелесообразно или нельзя извлечь другими способами. Например, очистка от цианидов, растворённых соединений мышьяка и др.

Активность вещества как окислителя определяется величиной окислительного потенциала. Из всех известных в природе окислителей первое место занимает фтор, который, однако, из-за высокой агрессивности не может быть использован на практике. Для других веществ величина окислительного потенциала равна: для озона – 2,07; для хлора – 0,94; для пероксида водорода – 0,68; для перманганата калия – 0,59.

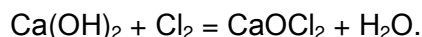
Окисление хлором. Хлор и вещества, содержащие «активный» хлор, являются наиболее распространёнными окислителями. Их используют для очистки сточных вод от сероводорода, гидросульфида, метилсернистых соединений, фенолов, цианидов и др. При введении хлора в воду образуются хлорноватистая (оксохлорат водорода) и соляная (хлороводородная) кислоты.

В присутствии аммонийных соединений в воде образуется хлорноватистая кислота, хлорамин NH<sub>2</sub>Cl и дихлорамин NHCl<sub>2</sub>. Хлор в виде хлорамина называется связанным «активным» хлором.

Процесс хлорирования проводят в хлораторах периодического и непрерывного действия, напорных и вакуумных. Хлорирование проводится в ёмкости, включённой в систему циркуляции. В инжекторе газообразный хлор захватывается сточной водой, циркулирующей в системе до тех пор, пока не будет достигнута заданная степень окисления, после чего вода выводится для использования.

При обезвреживании вод от цианидов процесс проводят в щелочной среде (pH = 9). Цианиды можно окислить до элементного азота и диоксида углерода.

Источниками «активного» хлора могут быть также хлорат кальция, гипохлориты, хлораты, диоксид хлора. Хлорат кальция (хлорную известь) получают при взаимодействии:



Товарный хлорат кальция содержит до 33 % «активного» хлора, а гипохлорит кальция – до 60 %.

Окисление пероксидом водорода. Пероксид водорода является бесцветной жидкостью, в любых соотношениях смешивается с водой. Она может быть использована для окисления нитритов, альдегидов, фенолов, цианидов, серосодержащих отходов, активных красителей. Промышленность выпускает 85–95 %-ный пероксид водорода и

пергидроль, содержащий 30 %  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Пероксид водорода токсичен. ПДК в воде составляет 0,1 мг/л.

В кислой среде более отчётливо выражена окислительная функция, а в щелочной – восстановительная.

В кислой среде пероксид водорода переводит соли двухвалентного железа в соли трёхвалентного, азотистую кислоту – в азотную, сульфиды – в сульфаты. Цианиды в цианаты окисляются в щелочной среде ( $\text{pH} = 9\text{--}12$ ).

В разбавленных растворах процесс окисления органических веществ протекает медленно, поэтому используют катализаторы — ионы металлов переменной валентности ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ). Например, процесс окисления пероксидом водорода с солью железа протекает весьма эффективно при  $\text{pH} = 3,0\text{--}4,5$ . Продуктами окисления являются муконовая и малеиновая кислоты.

Разрушение цианидов под действием пероксосерных кислот протекает также очень быстро. При этом в случае небольших концентраций цианидов (0,01–0,05 %) в сточной воде используют  $\text{H}_2\text{SO}_3$ , а при высоких концентрациях –  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Оптимальным условиям соответствует  $\text{pH} = 9$ . В нейтральной среде реакция окисления резко замедляется под действием ионов железа, которые образуют ферроцианы, не подвергающиеся окислению. Окисление, кислородом воздуха.

Кислород воздуха используют при очистке воды от железа для окисления соединений двухвалентного железа в трёхвалентное с последующим отделением от воды гидроксида железа.

Окисление проводят при аэрировании воздуха через сточную воду в башнях с хордовой насадкой. Образующийся гидроксид железа отстаивают в контактом резервуаре, а затем отфильтровывают. Возможен процесс упрощённой аэрации. В этом случае над поверхностью фильтра разбрызгивают воду, которая в виде капель падает на поверхность фильтрующей загрузки. При контакте капель воды с воздухом происходит окисление железа.

Кислородом воздуха окисляют также сульфидные стоки целлюлозных, нефтеперерабатывающих и нефтехимических заводов. Процесс окисления гидросульфидной и сульфидной серы протекает через ряд стадий при изменении валентности серы с – 2 до + 6.

При этом при окислении гидросульфида и сульфида до тиосульфата  $\text{pH}$  раствора повышается, при окислении гидросульфида до сульфида и сульфата  $\text{pH}$  раствора понижается, а при окислении сульфида до сульфита и сульфата активная реакция среды не изменяется.

С повышением температуры и давления скорость реакции и глубина окисления сульфидов и гидросульфидов увеличивается. Теоретически на окисление 1 г сульфидной серы расходуется 1 г кислорода.

Процесс проводят фильтрацией сточной воды через этот материал или в аппаратах с мешалкой. Пиролюзит является природным материалом, состоящим в основном из диоксида марганца. Его широко используют для окисления трёхвалентного мышьяка в пятивалентный.

Повышение температуры способствует увеличению степени окисления. Оптимальный режим окисления следующий: расход  $\text{MnO}_2$  – четырёхкратный по сравнению со стехиометрическим, кислотность воды 30–40 г/л, температура воды 70–80 °С.

Удаление ионов тяжёлых металлов. Во многих отраслях промышленности перерабатывают или применяют различные соединения ртути, хрома, кадмия, цинка, свинца, меди, никеля, мышьяка и другие вещества, что ведёт к загрязнению ими сточных вод.

Для удаления этих веществ из сточных вод в настоящее время наиболее распространены реагентные методы очистки, сущность которых заключается в переводе растворимых в воде веществ в нерастворимые при добавлении различных реагентов с последующим отделением их от воды в виде осадков. Недостатком реагентных методов очистки является безвозвратная потеря ценных веществ с осадками.

В качестве реагентов для удаления из сточных вод ионов тяжёлых металлов используют гидроксиды кальция и натрия, карбонат натрия, сульфиды натрия, различные отходы, например, феррохромовый шлак, который содержит (в %):  $\text{CaO}$  – 51,3;

MgO – 9,2; SiO<sub>2</sub> – 27,4; Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 4,13; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 7,2; FeO – 0,73. Наиболее широко используется гидроксид кальция. Осаждение металлов происходит в виде гидроксидов. Процесс проводится при различных значениях pH.

Значения pH, соответствующие началу осаждения гидроксидов различных металлов и полному осаждению, зависят от природы металлов, концентрации их в растворе, температуры, содержания примесей. Например, при совместном осаждении двух или нескольких ионов металлов при pH = const достигаются лучшие результаты, чем при осаждении каждого из металлов в отдельности. При этом образуются смешанные кристаллы, и происходит адсорбция на поверхности твёрдой фазы ионов металлов, благодаря чему достигается более полная очистка от некоторых металлов.

#### **Биохимическая очистка**

Среди существующих методов разделения нефтешламов с целью утилизации, центрифугирования, экстракции, гравитационного уплотнения, вакуумфильтрации, фильтрпрессования, замораживания и др. – наиболее перспективным является центрифугирование с использованием флокулянтов. Центрифугированием можно достичь эффекта извлечения нефтепродуктов на 85 %, мехпримесей – на 95 %. При реагентной обработке нефтешламов изменяются их свойства – повышается водоотдача, облегчается выделение нефтепродуктов

Биологическая флотация. Этот метод применяют для уплотнения осадка из первичных отстойников при очистке бытовых сточных вод. Для этой цели осадок подогревают паром в специальной ёмкости до 35–55 °С и при этих условиях выдерживают несколько суток. В результате деятельности микроорганизмов выделяются пузырьки газов, которые уносят частицы осадка в пенный слой, где они уплотняются и обезвоживаются. Таким путём за 5–6 сут. влажность осадка можно понизить до 80 % и тем самым упростить дальнейшую обработку осадков. Разрабатываются методы флотационного уплотнения активного ила.

Насыщение осадков, имеющих большую влажность, пузырьками газа для проведения флотационного уплотнения возможно не только биологическим путём, но и другими рассмотренными выше более эффективными методами.

#### **Термическая очистка**

Сжигание в открытых амбарах, печах различных типов, получение битуминозных остатков.

#### **Электрохимические методы очистки**

Электролизёры. Устройства, в которых проводят те или иные процессы электрохимического воздействия на водные растворы, имеют общее название – электролизёры.

В зависимости от природы процессов, протекающих в таких аппаратах и обеспечивающих извлечение или обезвреживание загрязняющих компонентов, электролизёры разделяют на следующие типы: элетрофлотаторы, электрокоагуляторы, электролизёры для проведения реакций окисления и восстановления и электродиализаторы.

Электрофлотационные установки. В электрофлотационных установках для проведения процесса флотации используют газообразные продукты – водород и кислород, выделяющиеся на электродах при электролизе обрабатываемой воды. На катоде происходит разряд молекул воды с образованием водорода. На аноде процесс окисления сопровождается выделением кислорода.

Электролитическое диспергирование газа обеспечивает также получение наиболее высокодисперсной газовой фазы, что позволяет использовать электрофлотаторы для очистки воды от устойчивых коллоидных загрязнителей.

Электрофлотационные установки разделяют по направлению движения воды и флотирующих газов в них на противоточные прямоточные с горизонтальным или вертикальным расположением электродов. Электрофлотационные аппараты имеют одну или несколько камер. Электроды выполняют в виде пластин, однако чаще применяют их в виде проволочной сетки из меди или нержавеющей стали. Размер пузырьков газа, покидающих электроды, зависит от величины краевого угла смачивания и кривизны

поверхности электродов, поэтому, изменяя диаметр проволоки, удается регулировать дисперсность газовой фазы. Оптимального распределения по размерам газовых пузырьков, а также газонаполнения достигают варьированием плотности тока на электродах.

Установки для электрокоагуляции. Стандартные или типовые конструкции аппаратов для электрокоагуляции отсутствуют. Существуют, однако, определённо сложившиеся схемы конструктивного оформления электрокоагуляторов.

Электрокоагулятор обычно представляет собой корпус прямоугольной или цилиндрической формы, в который помещают электродную систему – ряд электродов. Обрабатываемая вода протекает между электродами. По форме и расположению электродов электрокоагуляторы разделяют на аппараты с плоскими и цилиндрическими электродами, расположенными обычно вертикально, хотя известны конструкции и с горизонтальными плоскими электродами. Предпочтительно вертикальное положение электродов, что объясняется большей жёсткостью конструкции и неизменностью размеров электродной системы, а также лучшими условиями удаления выделяющихся газов и протекания процесса флотации.

В зависимости от характера движения обрабатываемой воды электрокоагуляторы можно разделить на однопоточные, многопоточные с горизонтальным или вертикальным движением воды.

При вертикальном направлении движения воды электрокоагуляторы могут быть противоточные (подача воды сверху, т.е. в направлении, противоположном движению пузырьков газа, которые обеспечивают флотацию) и прямоточные (подача воды снизу).

При очистке сточных вод, содержащих вредные или опасные вещества, электрокоагулятор должен иметь герметичный корпус, в который можно подавать инертный газ, снабжен вытяжкой уровнемером. Аноды и катоды часто изготавливают из одного и того же материала, что позволяет повысить ресурс работы аппарата, периодически изменяя полярность электродов.

Электрокоагуляцию применяют преимущественно в системах локальной очистки сточных вод, загрязнённых тонкодисперсными и коллоидными примесями, от масел, нефтепродуктов, некоторых полимеров, соединений хрома и других тяжёлых металлов. Она находит применение в процессах осветления, обесцвечивания, обеззараживания и умягчения воды в системах водоподготовки. Электрокоагуляция применима главным образом для очистки нейтральных и слабощелочных вод.

### **Мембранные методы очистки**

Мембранные методы очистки находят в последнее время всё большее применение для очистки промышленных сточных вод.

Они конкурируют с ионообменными методами очистки и в ряде случаев превосходят их. При очистке большого объёма воды лучше ионообменный способ очистки, а для малого объёма лучше мембранный способ очистки.

Методы мембранной очистки:

- обратный осмос;
- ультрафильтрация;
- испарение через мембрану;
- диализ;
- диффузионное испарение через мембрану.

Выбор метода зависит от размера разделяемых частиц.

В любом из этих процессов раствор приводится в соприкосновение с полупроницаемой мембраной с одной её стороны вследствие особых свойств полупроницаемой мембраны, прошедший через мембрану раствор (растворитель) обедняется (обогащается одним из компонентов).

Для разделения жидких смесей и сточных вод используют обратный осмос и ультрафильтрацию.

**Литература:**

1. Аренс В.Ж., Саушин А.З., Гридин О.М. Очистка окружающей среды от углеводородных загрязнений. – М. : Интербук, 1999. – 180 с.
2. Экология при строительстве нефтяных и газовых скважин : учебное пособие для студентов вузов / А.И. Булатов [и др.]. – Краснодар : ООО «Просвещение-Юг», 2011. – 603 с.
3. Химическое загрязнение почв и их охрана: словарь-справочник / Д.С. Орлов [и др.]. – М. : Агропромиздат, 1991. – 305 с.
4. Пааль Л.Л., Кару Я.Я., Мельдер Х.А. Справочник по очистке природных и сточных вод. – М. : Высшая школа, 1994. – 336 с.
5. Родионов А.И., Клушин В.Н., Торочешников Н.С. Техника защиты окружающей среды : учебник для вузов. – М. : Химия, 1989. – 512 с.
6. Очистка нефтесодержащих сточных вод [Электронный ресурс]. – URL : [http://knowledge.allbest.ru/ecology/2c0b65625b3ac68b5d53b88521306d37\\_0.html](http://knowledge.allbest.ru/ecology/2c0b65625b3ac68b5d53b88521306d37_0.html)
7. Антониади Д.Г., Савенок О.В. Анализ состояния природной среды нефтедобычи с осложнёнными условиями эксплуатации // Инженер-нефтяник. – М. : Издательство ООО «Ай Ди Эс Дриллинг», 2013. – № 1. – С. 16–20.
8. Антониади Д.Г., Савенок О.В., Кошелев А.Т. Методы мониторинга природной среды нефтедобычи и разработка структуры экологической компоненты с прогнозной составляющей // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. – М. : ВНИИОЭНГ, 2013. – № 5. – С. 30–36.
9. Демина Л.А. Как отмыть «Чёрное золото»: О ликвидации нефтяных загрязнений // Энергия. – 2000. – № 10. – С. 51–54.
10. Кусов Г.В., Савенок О.В. Правовые основы государственного контроля недропользования в нефтегазодобывающей промышленности // Сборник научных трудов «Гипотезы, поиск, прогнозы». – Краснодар : СКО ИА РФ, 2004. – Вып. 19. – С. 294–298.
11. Кусов Г.В., Савенок О.В. Ответственность Буровой компании за нарушение законодательства в сфере природопользования // Сборник научных трудов «Гипотезы, поиск, прогнозы». – Краснодар : СКО ИА РФ, 2005. – Вып. 21. – С. 93–95.
12. Поварова Л.В., Приходько М.Г., Савенок О.В. Факторы, обуславливающие экологическую опасность нефтедобычи // Сборник докладов IV Международной научно-практической конференции с элементами научной школы для молодёжи «Экологические проблемы нефтедобычи – 2014» (21–23 октября 2014 года, г. Уфа). – Уфа : Издательство «РИЦ УГНТУ», 2014. – С. 28–32.
13. Березовский Д.А., Панцарников Д.С., Савенок О.В. Экологическое обоснование проектных документов по разработке газовых месторождений Краснодарского края // Сборник докладов IV Международной научно-практической конференции с элементами научной школы для молодёжи «Экологические проблемы нефтедобычи – 2014» (21–23 октября 2014 года, г. Уфа). – Уфа : Издательство «РИЦ УГНТУ», 2014. – С. 34–35.
14. Арутюнов Т.В., Савенок О.В. Экологические проблемы при разработке месторождений сланцевых углеводородов // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – М. : ВНИИОЭНГ, 2015. – № 9. – С. 39–42.
15. Яковлев А.Л., Савенок О.В. Аналитический обзор экологически безопасных решений по интенсификации добычи нефти при эксплуатации месторождений на территории Краснодарского края // Технологии XXI века: проблемы и перспективы развития : сборник статей Международной научно-практической конференции (10 февраля 2016 года, г. Уфа). – Уфа : АЭТЕРНА, 2016. – С. 191–199.
16. Яковлев А.Л., Савенок О.В. Разработка экологически безопасных технологических решений при интенсификации добычи нефти на территории Краснодарского края // Проблемы геологии и освоения недр: Труды XX Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых учёных, посвящённого 120-летию со дня основания Томского политехнического университета (4–8 апреля 2016 года). – Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2016. – Том II. – С. 280–282.
17. Яковлев А.Л., Савенок О.В. Нарушения экологической безопасности при интенсификации добычи нефти на месторождениях Краснодарского края // Научно-технический журнал «Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе». – М. : ВНИИОЭНГ, 2017. – № 1. – С. 50–54.
18. Savenok O.V., Kusov G.V., Likhacheva O.N., Al Maari Majd. To the question about geological and environmental problems of exploration and operational drilling for oil and gas // International Educational Applied Scientific Research Journal (IEASRJ). – V. 2. – Is. 11. – Nov, 2017. – P. 6–11. – URL : <http://ieasrj.com/journal/index.php/ieasrj/article/view/74/65>
19. Savenok O.V., Arutyunyan A.S., Likhacheva O.N., Barambonye Solange, Kusov G.V. Cleaning returnable wastewater from Dysh deposit located in Krasnodar territory // International Journal of Applied Engineering Research (IJAER) ISSN 0973-4562. – V. 12. – № 23 (2017). – P. 13462–13470. – URL : [http://www.ripublication.com/ijaer17/ijaerv12n23\\_61.pdf](http://www.ripublication.com/ijaer17/ijaerv12n23_61.pdf)



**References:**

1. Ahrens V.Zh., Saushin A.Z., Gridin O.M. Cleaning of the environment of hydrocarbonic pollution. – M. : Interbuk, 1999. – 180 p.
2. Ecology at construction of oil and gas wells: manual for students of higher education institutions / A.I. Bulatov [etc.]. – Krasnodar : LLC Prosveshcheniye-Yug, 2011. – 603 p.
3. Chemical pollution of soils and their protection: dictionary reference / D.S. Orlov [etc.]. – M. : Agropromizdat, 1991. – 305 p.
4. Paal L.L., Cara Ya.Ya., Melder H.A. Reference book on cleaning natural and sewage. – M. : The higher school, 1994. – 336 p.
5. Rodionov A.I., Klushin V.N., Torocheshnikov N.S. Tekhnika of environment protection : textbook for higher education institutions. – M. : Chemistry, 1989. – 512 p.
6. Purification of oil-containing sewage. – URL : [http://knowledge.allbest.ru/ecology/2c0b65625b3ac68b5d53b88521306d37\\_0.html](http://knowledge.allbest.ru/ecology/2c0b65625b3ac68b5d53b88521306d37_0.html)
7. Antoniadi D.G., Savenok O.V. The analysis of a condition of the environment of oil production with the complicated service conditions // Oil Engineer. – M. : LLC Ai Dee Es Drilling publishing house, 2013. – № 1. – P. 16–20.
8. Antoniadi D.G., Savenok O.V., Koshelev A.T. Methods of monitoring of the environment of oil production and development of structure ecological components from an expected component // Construction of oil and gas wells by land and by sea. – M. : VNIOENG, 2013. – № 5. – P. 30–36.
9. Dyomina L.A. How to wash «Black gold» : About elimination of oil pollution // Energy. – 2000. – № 10. – P. 51–54.
10. Kusov G.V., Savenok O.V. Legal bases of the state control of subsurface use in oil and gas industry // Collection of scientific works «Hypotheses, search, forecasts». – Krasnodar : SKO Russian Federation news Agency, 2004. – Is. 19. – P. 294–298.
11. Kusov G.V., Savenok O.V. Responsibility of the Drilling company for violation of the legislation in the sphere of environmental management // Collection of scientific works «Hypotheses, search, forecasts». – Krasnodar : SKO Russian Federation news Agency, 2005. – Is. 21. – P. 93–95.
12. Povarova L.V., Prikhodko M.G., Savenok O.V. The factors causing ecological danger of oil production // Collection of reports of the IV International scientific and practical conference with elements of school of sciences for youth «Environmental problems of oil production – 2014» (on October 21–23, 2014, Ufa). – Ufa : RITS UGNTU publishing house, 2014. – P. 28–32.
13. Berezovsky D.A., Pantsarnikov D.S., Savenok O.V. Ecological justification of design documents on development of gas fields of Krasnodar Krai // Collection of reports of the IV International scientific and practical conference with elements of school of sciences for youth «Environmental problems of oil production – 2014» (on October 21–23, 2014, Ufa). – Ufa : RITS UGNTU publishing house, 2014. – P. 34–35.
14. Arutyunov T.V., Savenok O.V. Environmental problems when developing fields of slate hydrocarbons // Environment protection in an oil and gas complex. – M. : VNIOENG, 2015. – № 9. – P. 39–42.
15. Yakovlev A.L., Savenok O.V. The state-of-the-art review of ecologically safe decisions on an oil production intensification at operation of fields in the territory of Krasnodar region // Technologies of the 21st century: problems and prospects of development: collection of articles of the International scientific and practical conference (on February 10, 2016, Ufa). – Ufa : AETERNA, 2016. – P. 191–199.
16. Yakovlev A.L., Savenok O.V. Development of ecologically safe technology solutions at an oil production intensification in the territory of Krasnodar Krai//Problem geology and development of a subsoil: Works XX of the International symposium of a name of the academician M.A. Usov of students and young scientists devoted to the 120 anniversary from the date of foundation of the Tomsk polytechnical university (on April 4–8, 2016). – Tomsk : Publishing house of the Tomsk polytechnical university, 2016. – V. II. – P. 280–282.
17. Yakovlev A.L., Savenok O.V. Violations of ecological safety at an oil production intensification on fields of Krasnodar region // Scientific and technical magazine «Zashchita Okruzhayushchey Sredy V Neftegazovom Komplekse». – M. : VNIOENG, 2017. – № 1. – P. 50–54.
18. Savenok O.V., Kusov G.V., Likhacheva O.N., Al Maari Majd. To the question about geological and environmental problems of exploration and operational drilling for oil and gas // International Educational Applied Scientific Research Journal (IEASRJ). – V. 2. – Is. 11. – Nov, 2017. – P. 6–11. – URL : <http://ieasrj.com/journal/index.php/ieasrj/article/view/74/65>
19. Savenok O.V., Arutyunyan A.S., Likhacheva O.N., Barambonye Solange, Kusov G.V. Cleaning returnable wastewater from Dysh deposit located in Krasnodar territory // International Journal of Applied Engineering Research (IJAER) ISSN 0973-4562. – V. 12. – № 23 (2017). – P. 13462–13470. – URL : [http://www.ripublication.com/ijaer17/ijaer17n23\\_61.pdf](http://www.ripublication.com/ijaer17/ijaer17n23_61.pdf)