

УДК 534-86;6.084, 66.061

РЕАГЕНТНО-УЛЬТРАЗВУКОВАЯ ОЧИСТКА НЕФТЕЗАГРЯЗНЕННЫХ СТОКОВ

© 2022 г. Р. М. Муллакаев^a, *, А. М. Гонопольский^a

^aРГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Москва, Россия

*e-mail: r.m.mullakaev@mail.ru

Поступила в редакцию 20.03.2021 г.

После доработки 04.10.2021 г.

Принята к публикации 10.03.2022 г.

Приводятся результаты лабораторных и стендовых экспериментов очистки производственно-дождевых сточных вод (ПДСВ) ПАО “Транснефть”, дополнительно загрязненных смесью нефтепродуктов. Разработанные аппаратурно-технологические решения могут стать основой принципиально нового подхода при решении широкого спектра проблем очистки нефтезагрязненных стоков. Важнейшими из них являются экспериментальные результаты очистки сточных вод ПАО “Транснефть” на разработанном стенде с использованием ультразвукового воздействия, позволившие определить рациональные и технологические параметры очистки сточных вод, обеспечивающих их максимальную степень очистки. Ультразвуковая интенсификация процессов очистки сточных вод позволит заметно упростить и модернизировать аппаратурно-технологическую схему очистных сооружений за счет сокращения времени седиментации стока в отстойнике и флотаторе, уменьшения расхода реагентов, что позволит повысить энерго- и ресурсосбережение существующих технологий.

Ключевые слова: нефтезагрязненные стоки, отстаивание, реагентная очистка, флотационная очистка, ультразвук, ультразвуковая активация, степень очистки, аппаратурно-технологическая схема

DOI: 10.31857/S0040357122040042

ВВЕДЕНИЕ

Суть вопроса. Нефтегазовый комплекс является стратегической отраслью экономики нашей страны, однако его продукция наносит существенный экологический ущерб окружающей среде, в частности загрязнение вод и грунтов [1]. Используемые в настоящее время методы очистки нефтезагрязненных вод не в состоянии удовлетворить современным требованиям охраны окружающей среды, что делает перспективным использование физических методов для интенсификации процессов очистки. Работы [2, 3] свидетельствуют об эффективности применения ультразвуковых колебаний низкочастотного диапазона, особенно в комбинации с другими методами, за счет использования синергетических эффектов, возникающих при очистке стоков. Исследования в данной области немногочисленны и противоречивы, поэтому требуется проведение дальнейших исследований.

Ниже приводится анализ литературных источников с целью выявления возможности использования ультразвукового воздействия для интенсификации существующих методов очистки нефтезагрязненных вод. В работе [4] авторами проведена классификация типов загрязнений в водах, загряз-

ненных нефтью, и рассмотрены основные методы их очистки. Авторы работы [5] выражают мнение о целесообразности сочетания физических методов, в частности ультразвука, с известными методами очистки загрязненных вод, за счет использования синергетических эффектов, а также дают рекомендации по рациональному использованию ультразвукового воздействия в системе водоподготовки.

Одной из основных проблем при использовании методов фильтрации для очистки загрязненных нефтью вод является загрязнение фильтров. Так, при использовании мембранных фильтров (микро-, ультра-, нанофильтрация, обратный осмос) происходит осаждение частиц (солей, коллоидов, макромолекул и др.) на поверхности мембран или на стенках пор, уменьшая их проницаемость, и, как следствие, производительность; вследствие уменьшения потока пермеата и увеличения сопротивления фильтров, что увеличивает энергию, затрачиваемую на поддержание фильтрата.

Работы [6–8] рассматривают использование ультразвука для повышения эффективности работы фильтров за счет снижения сопротивления фильтров и повышения регенерационной эффективности. В ультразвуковом поле наблюдаются

следующие эффекты: увеличение производительности потока пермеата на 150% в [6], восстановление проницаемости на 15% при фильтрации стока с концентрацией нефтепродуктов свыше 500 ppm, снижение сопротивления мембраны на 19%, что приводит к уменьшению энергии, затрачиваемой на поддержание фильтрующего потока [7], значительное уменьшение взвешенных частиц твердого вещества [8]. Показано, что для увеличения эффективности процесса механической очистки необходимо правильно выбрать режимные параметры ультразвукового воздействия: частоту, интенсивность и время обработки.

Авторы работ [9–13] подчеркивают, что ультразвуковое воздействие увеличивает массоперенос, очистку и дезинфекцию за счет создания уникальных физико-химических условий, которые можно использовать для очистки и контроля загрязнения мембран. В работе [9] показано что воздействием непрерывных и импульсных ультразвуковых волн можно очищать мембраны и восстанавливать поток, за счет их влияния на физико-химические свойства загрязняющих веществ, предотвращать и удалять отложения кавитационным воздействием. В работе [10] отмечено, что механизм ультразвукового воздействия на мембраны приводит к уменьшению закупорки пор и уплотнению корки за счет схлопывания кавитационных пузырьков и турбулентности акустических потоков, которые зависят от интенсивности ультразвука, рабочего давления, скорости потока и концентрации твердых частиц. Механизмы влияния ультразвукового воздействия с различными частотами (28, 45, 100 кГц) на процессы ультрафильтрации и очистки мембран исследованы в работе [11]. Показано, что снижение общего сопротивления и увеличение потока пермеата более эффективно при воздействии низкочастотным ультразвуком (28 кГц), что объясняется снижением концентрационной поляризации и сопротивлением слоя корки. В работе [12] приводятся результаты ультразвукового воздействия при очистке эмульгированных нефтезагрязненных вод с помощью керамической мембраны на основе оксида циркония. При этом наблюдалось увеличение пермеата в ультразвуковом (УЗ) поле, а степень удаления нефти достигала 99.9% при оптимальных параметрах ультразвука. Кроме того, удалось достигнуть максимальной эффективности и сокращения времени очистки при комбинированной обработке химическими агентами и ультразвуком за счет синергетических эффектов.

Как известно, не все мембраны выдерживают ультразвуковую обработку, и наиболее изученным материалом является поливинилиденфторид [13], но для получения объективной информации об устойчивости мембраны к ультразвуку необходимы стандартизированные методы испытаний.

Таким образом, воздействие ультразвукового поля сводится к двум эффектам: восстановление проницаемости фильтров увеличивает производительность потока пермеата; уменьшение сопротивления фильтров снижает расход энергии затрачиваемой на поддержание потока фильтрации.

Для интенсификации флотационной очистки нефтезагрязненных вод авторы работ [14–16] использовали ультразвуковое воздействие, за счет которого достигалось повышение эффективности очистки и снижение энергозатрат. В работе [14] приведены различные конструкции ультразвукового оборудования, используемые при очистке. Авторы считают, что основной механизм ультразвукового воздействия основан на явлении кавитации, которое усиливает или обеспечивает процесс тепломассопереноса, и отмечают, что основное преимущество ультразвукового воздействия заключается в низком потреблении энергии и расходного материала. Авторы работы [15] считают, что использование наночастиц вместо химических реагентов при дополнительной ультразвуковой обработке позволяет более эффективно увеличивать размеры перемещающихся в воде наночастиц. Такой подход эффективен для процессов коагуляции, флокуляции и седиментации, обеспечивает повышение степени очистки вод и более компактное аппаратное оформление процесса. Группа экспериментаторов под руководством проф. О.В. Абрамова [16] разработала способ ультразвуковой очистки, создала методику, построила на этой основе стенд для проекта МНТЦ, обосновала условия и дала практические рекомендации по компоновке с соответствующей аппаратуры в тех или иных условиях. Для снижения энергозатрат при ультразвуковой обработке авторы работы предлагают обрабатывать не весь нефтезагрязненный поток, а предварительно обрабатывать его небольшими объемами растворов реагентов с последующим их вводом в загрязненный поток. Но она упустила одну важную возможность интенсификации, связанную с реагентно-ультразвуковой обработкой нефтезагрязненного стока в отстойнике, с целью ускорения процесса седиментации. Ультразвуковой флотационный метод также был использован при очистке нефтезагрязненных стоков, полученных в процессе утилизации нефтяных шламов и грунтов [17, 18] который позволил повысить эффективность очистки, уменьшить расход химических реагентов, снизить энергопотребление, осуществить более компактное аппаратное оформление процесса.

Одна из таких проблем явилась очистка производственно-дождевых сточных вод (ПДСВ) на объектах трубопроводного транспорта нефти ПАО «Транснефть». Технологические схемы очистки ПДСВ, применяемые на объектах, сочетают механическую, физико-химическую очистку сточных вод с применением и без применения химических

Таблица 1. Эффективность очистки ПДСВ

№ п/п	Загрязняющие вещества	Вход		Выход	
		проект	факт	проект	факт
Резервуары статического отстоя					
1	Нефтепродукты, мг/л	28	28*	11.6	6.53
2	Взвешенные вещества, мг/л	120	120*	36	39.73
Блок напорной флотации					
1	Нефтепродукты, мг/л	11.6	6.53	1.2	1.3
2	Взвешенные вещества, мг/л	36.2	39.73	7.25	18
3	Железо общее, мг/л	0.78	0.28	0.31	0.31
4	СПАВ	0.78	0.21	0.55	0.2
5	ХПК, мг O ₂ /дм ³	80	53.6	47.3	49

реагентов для осаждения и извлечения загрязняющих веществ, доочистку сточных вод на фильтрационных установках. Очищенные и обеззараженные сточные воды сбрасываются, как правило, в водные объекты. Осадок после очистки сточных вод подвергается обезвоживанию, обеззараживанию и последующей утилизации.

Исходные данные. На первом этапе были обследованы очистные сооружения ПАО «Транснефть», уточнены исходные данные по качественному и количественному составу загрязнений в сточных водах, изучены проектно-технологическая документация и условия эксплуатации оборудования.

Станция очистки ПДСВ включает следующее оборудование: блок приготовления и дозирования раствора коагулянта и флокулянта; напорные флотаторы с блоком компрессоров; промежуточную емкость с насосным оборудованием; блок приготовления и дозирования раствора гипохлорита натрия; фильтры с песчаной/сорбционной загрузкой; сорбционные фильтры с активированным углем; установку обеззараживания сточных вод; приямок осадка с насосным оборудованием и др. стандартное оборудование.

Технологическая схема обследуемых очистных сооружений ПДСВ: *резервуары статического отстоя* ⇒ *блок напорной реагентной флотации* ⇒ *блок механических фильтров* ⇒ *блок сорбционных фильтров* ⇒ *пруды-отстойники*.

Эффективность очистки первых двух ступеней очистки обследованной станции ПДСВ приведена в табл. 1.

Эффективность удаления нефтепродуктов на первой ступени очистки в резервуарах статического отстоя (РСО) зависит от нескольких факторов: времени пребывания сточной воды, гидравлической крупности удаляемых частиц, периодичности удаления всплывших нефтепродуктов и осадка. Причем чем больше время пребывания сточных вод, тем больше эффект очистки.

На второй ступени очистки после резервуара статического отстоя, сточные воды поступают в насосную станцию отстоянных сточных вод, откуда они насосами подаются на флотационную установку. В состав флотационной установки входит блок приготовления и дозирования реагентов, сатуратор, блок механического удаления пены.

Результаты исследования. Для повышения эффективности очистки сточных вод на второй ступени очистки необходимо следующее:

1. Провести эксперименты по оптимизации дозы применяемых реагентов (коагулянта). При использовании коагулянта (особенно на основе алюминия) следует контролировать уровень pH, оптимальный диапазон которого 6.5–7.5, а также остаточную концентрацию алюминия.

2. В часы максимального притока (во время снеготаяния) время пребывания сточных вод в резервуарах минимально и при этом нагрузка на очистные сооружения резко возрастает. Недостаточная эффективность удаления взвешенных веществ и нефтепродуктов на флотационной основе приводит к излишней нагрузке на фильтры. Это, вероятно, связано с недостаточной эффективностью использования сульфата алюминия в качестве коагулянта, который гидролизуеться достаточно медленно.

3. В случае использования сульфата алюминия в качестве коагулянта целесообразно применять предварительную ультразвуковую активацию коагулянта. При этом коагулянт быстрее и более полно гидролизуеться в холодной воде, что ускоряет образование хлопьев и их последующую флотацию, а также обеспечивает меньшую остаточную концентрацию алюминия в очищенной воде.

4. Использовать более эффективный реагент — алюмокремниевый раствор АКФК [19], обладающий свойствами коагулянта-флокулянта, предварительно активированный в ультразвуковом поле.

Таблица 2. Усредненный исходный состав стока и дополнительно загрязненный нефтепродуктами сток

Состав стока	Исходный	Дополнительно загрязненный нефтепродуктами
Нефтепродукты, мг/л	30	230
Взвешенные вещества, мг/л	120	120
ХПК, мг O ₂ /л	260	260
БПК ₅ , мг O ₂ /л	162.5	162.5
Хлориды, мг/л	42	42
Сульфаты, мг/л	22	22
Фенолы, мг/л	0.0005	0.0005
pH	7.4	7.4

Подобные методы были эффективно использованы авторами работ [20] при модернизации технологии флотационной очистки поверхностных вод Студенец-Ваганьковского ручья (г. Москва), когда ультразвуковое воздействие играет определяющую роль и является необходимым фактором, гарантирующим надлежащий режим работы очистных сооружений в холодное время года.

АППАРАТУРА И МЕТОДЫ АНАЛИЗА

В лабораторных экспериментах пробы, подвергнутые очистке, представляли собой устойчивые эмульсии, полученные при диспергировании смеси бензина, мазута и моторного масла в дистиллированной и водопроводной воде в соотношении 1 : 1 : 1.

Стендовые испытания проводились ПАО «Транснефть» как на модельной смеси нефтепродуктов в загрязненной воде, так и непосредственно поверхностных производственно-дождевых сточных вод (ПДСВ), дополнительно загрязненных смесью нефтепродуктов из бензина, моторного масла и мазута. Состав исходного стока и дополнительно загрязненного нефтепродуктами стока приведен в табл. 2.

В лабораторных и стендовых экспериментах были использованы следующие реагенты: коагулянт Аква-Аурат 30 (А30), флокулянт типа Праестол катионной марки 853 (Пр 853 ВС), алюмокремниевый флокулянт-коагулянт (АКФК).

Для получения исходной модельной смеси использовали концентратомер АН-2. Определенные устойчивости эмульсий полученных модельных смесей проводили с помощью колориметра КВК-2МП, который позволяет измерять активность растворов и коэффициенты пропускания коллоидных растворов, эмульсий и рассеивающих взвесей в проходящем свете. Для определе-

ния концентраций нефтепродуктов использовали спектрофотометр СФ-2000, который был откалиброван на пробах различных нефтепродуктов известной концентрации в четыреххлористом углероде.

Ультразвуковая активация (УЗА) рабочего раствора реагента проводилась на установке, которая включала в себя генератор УЗГ 2-22 мощностью 2 кВт, магнитострикционный преобразователь ПМС 2/22, снабженный волноводом стержневого типа с площадью рабочей поверхности 10 см². Интенсивность колебаний при ультразвуковой обработке варьировалась от 4 до 10 Вт/см² при резонансной частоте колебаний излучателя 22 кГц. Акустическую энергию, вводимую в нагрузку, контролировали калориметрическим по методике, описанной в работе [2, 3].

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Лабораторные эксперименты очистки модельной эмульсии проводились методом отстаивания и воздушной флотации с использованием реагентного и ультразвукового воздействия. Опираясь на рекомендации производителей реагентов и концентрации нефтепродуктов в модельной смеси, соотношение концентраций коагулянта А30 и флокулянта Пр 853 ВС было выбрано в соотношении 5 : 1 соответственно, причем рациональная концентрация реагента рабочего раствора для данной модельной эмульсии соответствует 10 мг/л. Эксперименты проводились при температуре 20°С.

Реагент АКФК представляет особый интерес в силу ряда преимуществ при очистке нефтезагрязненных вод — он имеет как коагулирующие, так и флокулирующие свойства; меньший расход реагента при прочих равных условиях; может быть использован в широком диапазоне pH; обеспечивает более высокую степень очистки нефтезагрязненных вод по сравнению с традиционно применяемыми реагентами; стоимость его значительно ниже, чем у реагентов-аналогов. Опираясь на рекомендации производителей реагента АКФК [19], рекомендуемая концентрация реагента для данной модельной эмульсии должна составлять 8 мг/л по Al₂O₃. Результаты экспериментальных исследований представлены в табл. 3.

Как известно из работ [16] кратковременная ультразвуковая обработка малых объемов растворов реагентов, которые затем вводятся в поток очищаемых стоков, что позволяет сократить энергетические затраты. Кроме того, активация рабочего раствора с помощью ультразвука значительно сокращает время растворения реагента в воде. Ультразвуковую активацию реагентов А30 + Пр 853 ВС проводили при частоте 22 кГц, в течение 3–6 мин. Как видно из рис. 1, предварительная ультразву-

Таблица 3. Условия и результаты очистки модельной эмульсии реагентами

Метод очистки	Реагент	C_0 , мг/л	η , %
Отстаивание 5 мин	A30 + Пр 853 BC	50.2	42.0
	АКФК	52.6	42.3
Воздушная флотация в течение 15 мин, отстаивание в течение 5 мин	A30 + Пр 853 BC	51.1	72.2
	АКФК	51.1	74.3

ковая активация рабочего раствора реагентов в течение 3 мин повышает степень очистки модельной эмульсии методом гравитационного отстаивания с 38.0 до 50.2%, а методом воздушной флотации – с 72.2% до 89.6%.

Также следует отметить, что увеличение времени ультразвуковой активации рабочего раствора с 3 до 5 мин, повышает степень очистки методом отстаивания с 50.2 до 64.4%, а методом воздушной флотации – с 89.6 до 95.2%. Активация раствора реагентов ультразвуком более 5 мин неэффективна, так как степень очистки повышается незначительно, а потери энергии увеличиваются, поэтому во всех последующих экспериментах ультразвуковая активация растворов реагентов составляла 5 мин.

Ультразвуковая активация реагента АКФК проводилась при частоте 22 кГц в течение 5–10 мин. Из рис. 1 видно, что предварительная ультразвуковая активация раствора АКФК в течение 5 мин повышает степень очистки модельной эмульсии методом гравитационного отстаивания с 42.3 до 50.3% а при использовании метода воздушной флотации – с 74.3 до 85.0%, Кроме того, увеличение времени ультразвуковой активации раствора АКФК с 5 до 8 мин повышает степень очистки методом отстаивания с 50.3 до 71.3%, а методом флотации – с

85.0 до 96.5% с. Ультразвуковая активация раствора реагента АКФК более 8–9 мин неэффективна, так как степень очистки повышается незначительно при тех же энергетических потерях, поэтому во всех последующих экспериментах время ультразвуковой активации раствора реагентов АКФК для метода отстаивания составляла 8 мин, методом флотации – 9 мин.

Результаты экспериментов по определению рациональных концентраций растворов реагентов после их ультразвуковой активации методами отстаивания и флотации представлены на рис. 2.

Как видно из рис. 2, при очистке методом гравитационного отстаивания, при увеличении концентрации раствора реагентов A30 + Пр 853 BC с 2 до 8 мг/л степень очистки увеличивается с 48.2 до 65.6%, в то же время при увеличении концентрации реагентов свыше 8 мг/л степень очистки увеличивается незначительно. При использовании метода воздушной флотации при увеличении концентрации реагентов рабочего раствора A30 + Пр 853 BC с 2 до 6 мг/л степень очистки повышается с 84.3 до 95%, в тоже время увеличение концентрации до 10 мг/л практически не изменяет степень очистки. Таким образом, для проведения очистки методом отстаивания наиболее рациональной концентрацией растворов реагентов

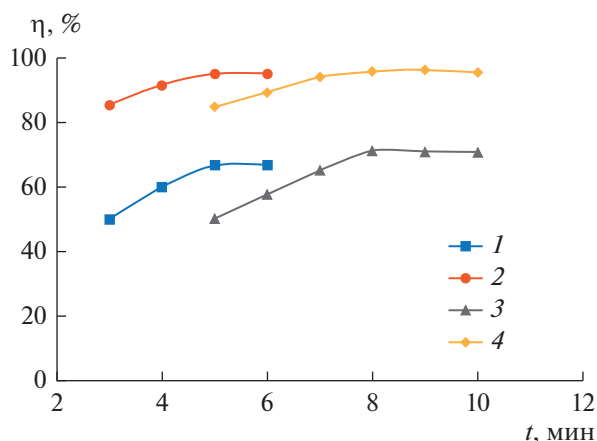


Рис. 1. Зависимость степени очистки от времени ультразвуковой обработки: 1 – A30 + Пр 853 отстаивание; 2 – A30 + Пр 853 воздушная флотация; 3 – АКФК отстаивание; 4 – АКФК воздушная флотация

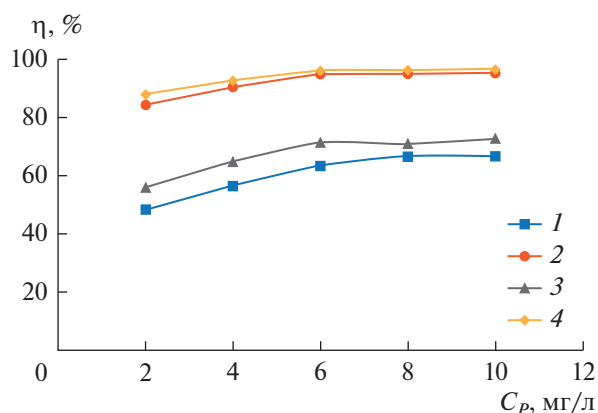


Рис. 2. Зависимость степени очистки от концентрации реагента рабочего раствора, предварительно активированного ультразвуком: 1 – A30 + Пр 853 отстаивание; 2 – A30 + Пр 853 воздушная флотация; 3 – АКФК отстаивание; 4 – АКФК воздушная флотация.

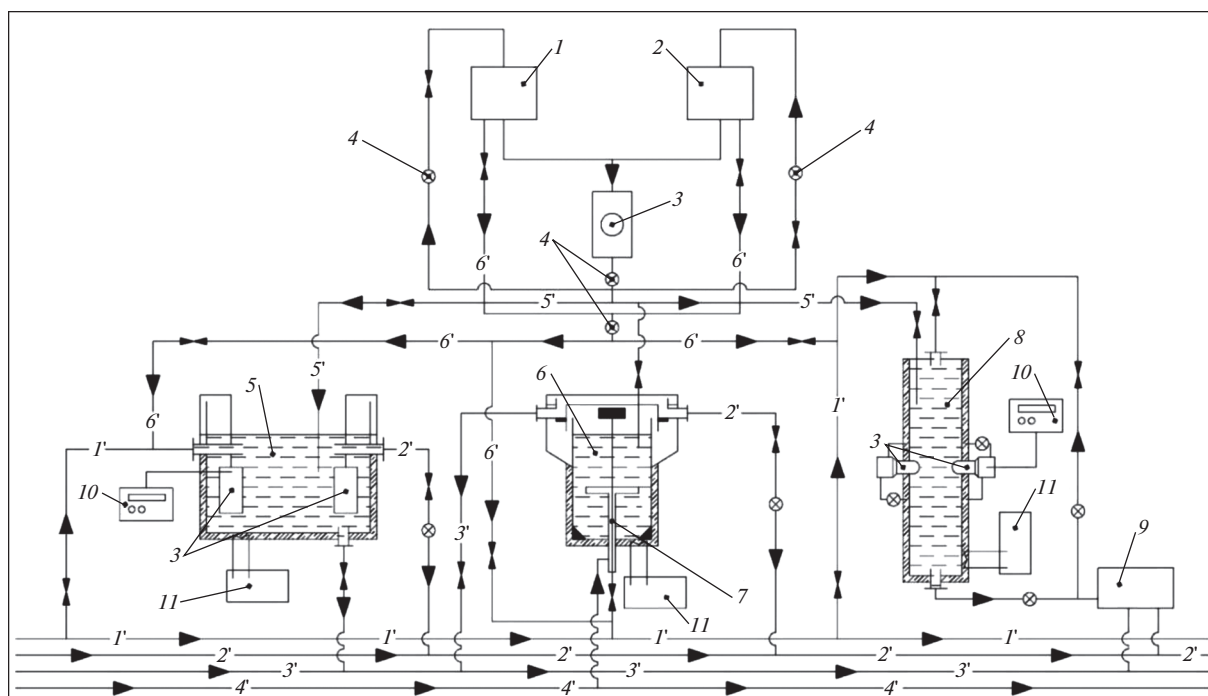


Рис. 3. Аппаратурно-технологическая схема комплексного стенда: 1 – емкость коагулянта; 2 – емкость флокулянта; 3 – трубчатый ультразвуковой реактор; 4 – насосы; 5 – реактор отстаивания; 6 – флотационный реактор; 7 – эластичный перфорированный коллектор; 8 – проточный реактор непрерывного действия; 9 – емкость отделения нефтешлама; 10 – ультразвуковой генератор; 11 – независимый внешний нагреватель; 1' – нефтезагрязненный сток; 2' – очищенный сток; 3' – сброс осадка; 4' – атмосферный воздух.

А30 + Пр 853 ВС является 8 мг/л, а для метода воздушной флотации – 6 мг/л.

Увеличение концентрации раствора реагента АКФК с 2 до 6 мг/л повышает степень очистки методом гравитационного отстаивания с 55.9 до 71.3%, в то же время при использовании концентрации реагентов свыше 6 мг/л степень очистки практически не изменяется (см. рис. 2). При использовании метода воздушной флотации при увеличении концентрации реагента рабочего раствора с 2 до 6 мг/л степень очистки повышается с 87.9 до 96.0%, в тоже время дальнейшее увеличение концентрации до 10 мг/л практически не изменяет степень очистки. Таким образом, для проведения очистки методами отстаивания и флотации наиболее рациональной концентрацией раствора АКФК является 6 мг/л.

Для масштабирования результатов лабораторных экспериментов был разработан комплексный стенд, на котором была отработана технология реагентной очистки поверхностных производственно-ливневых сточных вод (ППЛСВ) ПК АО “Транснефть”

Аппаратурно-технологическая схема комплексного стенда приведена на рис. 3, которая включает 4 блока:

– блок ультразвуковой активации реагента (УЗА);

– блок статического отстаивания (СО);
– блок флотационной очистки (ФЛО);
– блок ультразвуковой обработки в проточном режиме (УЗПР)

Блок ультразвуковой активации реагента состоит из емкости для коагулянта (1); емкости для флокулянта (2); трубчатого УЗ реактора (3), снабженного двумя магнитострикционными преобразователями (ПМС) мощностью 2 кВт, в комплекте с УЗ генератором мощностью 4 кВт и работающего в частотном диапазоне 18–27 кГц и – насосов (4) производительностью 2 м³/ч. УЗО проводилась на резонансной частоте 22 кГц с интенсивностью на 4–10 Вт/см².

Блок статического отстаивания представляет собой емкость (5), объемом 50 л, снабженную трубопроводами подачи нефтезагрязненных вод, сброса осадка и сброса очищенного стока. Комплект статического отстаивания имеет два съемных погружных пьезокерамических преобразователя (3) с волноводно-излучающими системами (преобразователи типа ПИ-1,7-22), питание которых осуществляется от двуканального ультразвукового генератора (10) мощностью 4 кВт. УЗО проводилась на резонансной частоте 24.4 кГц при интенсивности не более чем 0.8 Вт/см², для того чтобы не разрушать комплексы, созданные реа-

гентами (коагулянт, флокулянт) и не вызывать процесс эмульгирования нефтепродуктов. Процесс обработки стока осуществлялся в непрерывном и импульсном режиме в течение 5–15 мин. Кроме того, реактор отстаивания снабжен внешним нагревателем (11) для нагрева стоков, температура которого фиксировалась термомпарами, закрепленными на внутренней стенке реактора.

Блок флотационной очистки (ФЛО) представляет собой прозрачную камеру-реактор цилиндрического типа объемом 50 л из оргстекла (6), снабженную внешним нагревателем (11), с переливной трубкой, перфорированным эластичным коллектором сжатого воздуха и патрубком отвода осветленной воды. Роль кавитатора на стенде имитировалась подачей сжатого воздуха от компрессора в нижнюю часть флотационной камеры по эластичному перфорированному коллектору с диаметром отверстий 3 мм (7). Обвязка оборудования позволяет осуществлять серии экспериментов по оценке эффективности ультразвукового воздействия, применяя погружные ультразвуковые излучатели (3) во флотатор или используя блок активации реагентов при различных маршрутах поступления реагентного раствора и загрязненной воды из соотвествующих емкостей во флотационную камеру.

Блок ультразвукового воздействия в проточном режиме (УЗПР) разработан для обработки жидких гетерогенных и гомогенных систем в ультразвуковом поле при большой производительности процессов очистки. Блок УЗПР включает ультразвуковой генератор (10) мощностью 6 кВт (двухканальный), два магнитострикционных преобразователя мощностью 2 кВт (расход охлаждающей воды 3 л/мин, давление 2 атм.), ультразвуковой трубчатый проточный реактор (8) (труба диаметром 60 мм и высотой 600 мм), технические характеристики которого приведены в табл. 4.

Для того чтобы обеспечить резонансный режим работы при передаче механических колебаний стенкам трубы-реактора, два преобразователя ПМС-2/24 припаяны к полуволновым стержням – волноводам, у которых диаметр подобран таким образом, что на длине окружности укладываются две длины волны. В этом случае излучателем упругих колебаний в жидкофазную среду служит внутренняя поверхность трубы реактора, поэтому в реакторе создается сравнительно равномерное ультразвуковое поле. Измерения распределения ультразвукового поля с помощью пьезокерамического зонда (приемника) показали, что оно имеет максимальную величину в центре (в месте присоединения волноводов) и несколько слабее в остальном объеме жидкости.

Были выбраны рациональные режимные и технологические параметры очистки нефтезагрязненных вод, полученные при выполнении лаборатор-

Таблица 4. Технические характеристики ультразвукового реактора

Характеристика	Величина
Модель	615/60
$\nu_{рез}$, кГц	24.4
d , мм	60
H , мм	600
V , л	1.7
Q , л/мин	до 15
P , кВт	2×2.5

ных экспериментов. В экспериментах с использованием реагентов Аква-Аурат 30 ($C = 10$ мг/л) с Праестол 853 ВС ($C = 2$ мг/л), АКФК ($C = 5$ мг/л) были опробованы различные комбинации (маршруты #) очистки нефтезагрязненного стока ультразвуковой обработкой в гравитационном отстойнике (блок СТО), во флотационной камере (блок ФЛО) и проточном ультразвуковом реакторе (УЗПР) при температуре 20°C, а именно:

– введение реагента в загрязненную воду с последующим отстаиванием в течение 20 мин в гравитационном отстойнике (# 1);

– введение реагента в загрязненную воду с последующей ультразвуковой обработкой всего объема в течение 5 мин и последующим отстаиванием в течение 20 мин в гравитационном отстойнике (# 2);

– введение в загрязненную воду предварительно обработанного ультразвуком в течение 5 мин реагента с последующим отстаиванием в течение 20 минут в гравитационном отстойнике (# 3);

– введение реагента в загрязненную воду с последующей флотацией потоком воздуха ($Q = 20$ л/ч) в течение 15 мин во флотационной камере (# 4).

– введение реагента в загрязненную воду с последующей ультразвуковой обработкой всего объема в течение 5 мин и флотацией потоком воздуха ($Q = 20$ л/ч) в течение 15 мин во флотационной камере (# 5);

– введение предварительно обработанного ультразвуком (300 с) реагента в загрязненную воду с последующей флотацией потоком воздуха ($Q = 20$ л/ч) в течение 15 мин во флотационной камере (# 6);

– введение реагента в загрязненную воду в проточном реакторе с объемным расходом $Q_{ж} = 15$ л/мин (# 7);

– введение реагента в загрязненную воду с последующей ультразвуковой обработкой в течение 5 мин в проточном реакторе с объемным расходом $Q_{ж} = 15$ л/мин (# 8);

– введение предварительно обработанного ультразвуком в течение 300 с реагента в загрязненную

Таблица 5. Результаты экспериментов по реагентной очистке нефтезагрязненных вод на стенде ($C_0 = 230.3$ мг/л)

Маршруты обработки стоков	Реагент	η , %	C , мг/л
# 1	A30 + Пр 853 BC	65.6	79.2
	АКФК	72.3	63.8
# 2	A30 + Пр 853 BC	87.5	28.8
	АКФК	89.4	24.4
# 3	A30 + Пр 853 BC	97.1	6.7
	АКФК	97.8	5.1
# 4	A30 + Пр 853 BC	72.6	63.1
	АКФК	77.7	51.4
# 5	A30 + Пр 853 BC	92.1	18.2
	АКФК	94.3	13.1
# 6	A30 + Пр 853 BC	96.4	8.3
	АКФК	98.1	4.4
# 7	A30 + Пр 853 BC	45.1	126.4
	АКФК	52.6	109.2
# 8	A30 + Пр 853 BC	68.2	73.2
	АКФК	70.3	68.4
# 9	A30 + Пр 853 BC	88.3	26.9
	АКФК	85.4	33.6

воду в проточном реакторе с объемным расходом $Q_{\text{ж}} = 15$ л/мин (# 9);

Результаты экспериментов с различными маршрутами обработки нефтезагрязненных вод с применением реагентов Аква-Аурат 30 ($C = 10$ мг/л) с Праестол 853 BC ($C = 2$ мг/л), АКФК ($C = 5$ мг/л) представлены в табл. 5.

На первом этапе в увеличенном масштабе были продублированы лабораторные опыты с комбинированным использованием реагентов в реакторе отстаивания при ультразвуковом воздействии с помощью погружных излучателей, размещенных непосредственно в камере отстаивания. Опыты проводились как с предварительной ультразвуковой активацией растворов реагентов на специальной установке вне стенда, так и без нее.

Опыты с реагентной очисткой стоков и ультразвуковая обработка во флотационной камере-реакторе с использованием погружных излучателей осуществлялись в следующем порядке: наполнение флотационной камеры, введение растворов реагентов (с предварительной ультразвуковой активацией и без нее), одновременное подключение компрессора, обеспечивающего поступление сжатого воздуха в нижнюю часть флотационной камеры, и погружной излучатель.

На заключительном этапе проводились эксперименты по очистке стока с использованием ультра-

звуковой обработки стоков в емкости реактора, работающего в проточном режиме (блок УЗПР).

Результаты экспериментов показали, что ультразвуковое воздействие положительно влияет на очистку нефтезагрязненных вод при использовании как реагента A30 + Пр 853 BC ($C = 2$ мг/л), так и реагента АКФК ($C = 10$ мг/л):

– в реакторе статического отстаивания с реагентом A30 + Пр 853 BC степень очистки повышалась с 65.6 до 87.5%, с реагентом АКФК – с 72.3 до 89.4% (# 2);

– предварительная ультразвуковая активация реагента перед введением его в реактор отстаивания повышает степень очистки в первом случае до 97.1%, с реагентом АКФК – до 97.8% (# 3);

– ультразвуковая обработка в объеме флотационной камеры с реагентом A30 + Пр 853 BC увеличивает степень очистки с 72.6 до 92.1%, с реагентом АКФК – с 77.7 до 94.3%, что на 5–7% больше по сравнению с гравитационным отстаиванием (# 4);

– предварительная ультразвуковая обработка реагента перед введением во флотационную камеру повышает степень очистки с реагентом A30 + Пр 853 BC до 96.4%, с реагентом АКФК – до 98.1% (# 6);

– при ультразвуковой обработке стоков в емкости проточного реактора удалось увеличить

степень очистки с реагентом А30 + Пр 853 ВС с 45.1 до 68.2%, с реагентом АКФК – с 52.6 до 70.3% (# 7);

– предварительная ультразвуковая обработка реагента перед его внесением в проточный реактор, повысила степень очистки с реагентом А30 + Пр 853 ВС до 88.3%, с реагентом АКФК до 85.4% (# 9);

Во всех экспериментах с применением как предварительно обработанных ультразвуком растворов реагентов, так и не обработанных, через 1.5–2 мин с момента включения погружного излучателя имело место интенсивное диспергирование загрязнений и возможно деструкция нефтепродуктов, независимо от расхода воздуха. Последующие серии экспериментов проведены без ультразвуковой обработки непосредственно во флотационной камере, что заметно повысило степень очистки загрязненных вод.

Полученные результаты экспериментов с использованием блока УЗПР значительно ниже по сравнению с отстаиванием и флотацией вследствие малого времени контакта реагентов с загрязнениями в проточном реакторе. Следовательно, для улучшения эффективности очистки в проточном режиме необходимо увеличить время обработки стока в реакционной камере установки. Сопоставление полученных результатов с выводами, полученными в работах [16, 20] показали, что действительно эффективна предварительная ультразвуковая активация химических реагентов с последующим вводом в загрязненный сток как при флотационной очистке, так и при очистке в проточном режиме.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Экспериментальные результаты очистки сточных вод ПАО “Транснефть” на разработанном стенде с использованием ультразвукового воздействия, позволившие определить рациональные и технологические параметры очистки сточных вод, обеспечивающих их максимальную степень очистки.

2. Авторы проверили перспективность, разработали методику, сформулировали практические рекомендации и подтвердили эффективность нового элемента технологии ультразвуковой очистки нефтезагрязненных стоков, связанную с возможностью существенного ускорения процесса седиментации при реагентно-ультразвуковом воздействии (по сравнению с гравитационным отстаиванием), что позволяет создать как новые технологические схемы ускоренного разделения стоков в РСО для предотвращения его переполнения и сброса неочищенного стока в окружающую среду, так и новые конструкции РСО, реализующие указанные технологии.

3. Разработан комплексный стенд, на котором отработана технология реагентной очистки поверхностных производственно-дождевых сточных вод (ПДСВ) ПАО “Транснефть”, дополнительно загрязненных смесью нефтепродуктов из бензина, моторного масла и мазута, с предварительной ультразвуковой активацией реагентов.

4. Ультразвуковая интенсификация технологических процессов очистки сточных вод позволит заметно упростить и модернизировать аппаратно-технологическую схему очистных сооружений за счет сокращения времени нахождения стока в отстойнике и флотаторе, уменьшения расхода реагентов, что позволит повысить энерго- и ресурсосбережение существующих технологий.

Выражаем огромную благодарность сотрудникам кафедры “Промышленная экология” РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина за помощь при разработке экспериментального стенда.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

C_0	начальная концентрация модельной эмульсии, мас, %
C	конечная концентрация модельной эмульсии, мас, %
C_p	концентрация реагента, мг/л
P	потребляемая электрическая мощность, кВт
Q	пропускная способность, л/м ³
V	объем рабочей камеры, м ³
d	диаметр трубы, м
h	высота трубы, м
t	время, с
η	степень очистки, %
ν	резонансная частота, кГц

ИНДЕКСЫ

0	начальное значение
рез	резонансное значение

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2019 году. Государственный доклад. М.: Минприроды России; МГУ имени М.В. Ломоносова, 2020.
2. *Mason T.* Advances in Sonochemistry. – Greenwich CT/L.: JAI Press V. 1 1989, V. 2 1991, V. 3 1993, V. 4 1996.
3. *Иванов М.В.* Виброрезонансная технология очистки промышленных сточных вод Дис. докт. техн. наук. МГТУ имени Н.Э. Баумана. М.: 2018. 404 с.

4. *Ayhan Demirbaş, Hisham S. Bamufleh, Gaber Edris, Walid Alalayah.* Treatment of contaminated wastewater // *Petroleum Science and Technology.* 2017. V. 35. № 9. P. 883.
5. *Raed A. Al-Juboori, Leslie A. Bowtell.* Ultrasound technology integration into drinking water treatment train. In book: *Sonochemical Reactions.* Edited by *Selcan Karakus,* IntechOpen. 2019.
6. *Rocha I.C.C., Marques J.J., Silva A.S.* Effects of ultrasound on the performance improvement of wastewater microfiltration through a porous ceramic filter // *Braz. J. Chem. Eng.* 2009. V. 26. № 4. P. 641.
7. *Wai Lam Loh, Thiam Teik Wan, Vivek Kolladikkal Premanadhan, Ko Ko Naing, Nguyen Dinh Tam, Valente Hernandez Perez, Yu Qiao, Zhao, Zheng Wang.* The Use of ultrasound for in-situ controlling of the membrane fouling // *J. Membrane Science Technology.* 2015. V. 5. № 1. P. 1.
8. *Doosti M.R., Kargar R., Sayadi M.H.* Water treatment using ultrasonic assistance: A review // *Proceedings of the international academy of ecology and environmental sciences.* 2012. V. 2. № 2. P. 96.
9. *Abdelrasoul A., Doan H.* Ultrasound for membrane fouling control in wastewater treatment and protein purification downstream processing applications. In book: *Advances in Membrane Technologies.* 2020.
10. *Kentish Sandra, Ashokkumar Muthupandian.* Ultrasonic membrane processing. In book: *Ultrasound technologies for food and bioprocessing.* 2010.
11. *Ming Cai, Shuna Zhao, Hanhua Liang.* Mechanisms for the enhancement of ultrafiltration and membrane cleaning by different ultrasonic frequencies // *Desalination.* 2010. V. 263. P. 133.
12. *Li Shu, Weihong Xing, Nanping XU.* Effect of ultrasound on the treatment of emulsification wastewater by ceramic membranes // *Chinese J. Chemical Engineering.* 2007. V.15. № 6. P. 855.
13. *Kallioinen M., Mänttari Mika.* Influence of ultrasonic treatment on various membrane materials: A Review // *Separation Science and Technology.* 2011. V. 46. № 9. P. 1388.
14. *Matei Nicoleta, Scarpete Dan.* The use of ultrasound in the treatment process of wastewater. A review // *The Annals of "Dunarea de Jos" University of Galati Fascicle IX. Metallurgy and Materials Science.* 2015. № 2. P. 45.
15. *Bakhtiari T., Berberashvili P., Kervalishvili.* Water treatment improvement by ultrasonic approach // *American J. Condensed Matter Physics.* 2017. V. 7. № 4. P. 81.
16. *Abramov O.V., Abramov V.O., Veksler G.B., Kulov N.N., Zabolina E.V., Kashirskaya O.A., Shkolnikov A.V., Mullakaev M.S.* Ultrasonic activation of reagent purification of surface wastewaters from oil products // *Theoretical foundations of chemical engineering.* 2009. V. 43. № 4. P. 568.
17. *Mullakaev M.S., Vexler G.B., Mullakaev R.M.* Sonochemical technology for separating oil sludge and oil-contaminated soil // *Petroleum Science and Technology.* 2018. V. 36. № 8. P. 604.
18. *Муллакаев М.С., Векслер Г.Б., Муллакаев Р.М.* Мобильный сонохимический комплекс переработки нефтешламов // *Научные труды НИПИ Нефтегаз ГНКАР.* 2019. № 3. С. 88.
19. ТУ 2163-001-415422 62-96 "Коагулянт-флокулянт алюмокремниевый АКФК. Технические условия.", технологический регламент.
20. *Абрамов В.О., Векслер Г.Б., Муллакаев М.С., Автова И.З.* Ультразвуковая интенсификация процессов очистки поверхностных вод Студенец-Ваганьковского ручья на Краснопресненской набережной г. Москва // *Экология и промышленность России.* 2011. № 1. С. 10.