

На правах рукописи



**СЕЛИВАНОВА ЕВГЕНИЯ СЕРГЕЕВНА**

**СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ОЧИСТКИ НЕФТЕЗАГРЯЗНЕННЫХ  
СТОЧНЫХ ВОД ОТХОДАМИ ТИТАНОВОГО ПРОИЗВОДСТВА ДЛЯ  
ОБЕСПЕЧЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ В КАЧЕСТВЕ  
ДОПОЛНИТЕЛЬНОГО ИСТОЧНИКА МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ**

Специальность 25.00.16 – Горнопромышленная и нефтегазопромысловая  
геология, геофизика, маркшейдерское дело и геометрия недр

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Ухта 2013

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Ухтинский государственный технический университет»

- Научный руководитель: **Ланина Татьяна Дмитриевна**  
доктор технических наук, доцент
- Официальные оппоненты: **Землянский Владимир Никитич**,  
доктор технических наук, доцент  
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Ухтинский государственный технический университет»
- Лебедева Елена Александровна**,  
кандидат технических наук, доцент  
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Вологодский государственный технический университет»
- Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина»

Защита состоится 11 декабря 2013 года в 10:00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.291.01, созданного на базе ФГБОУ ВПО «Ухтинский государственный технический университет», по адресу: 169300, г. Ухта, ул. Первомайская, 13, Большая физическая аудитория.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Ухтинский государственный технический университет».

Автореферат разослан: «11» ноября 2013 года

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
канд. техн. наук, профессор



Уляшева Надежда Михайловна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### **Актуальность.**

Освоение нефтяных месторождений, деятельность нефтяной и горнорудной промышленности, неэффективные технологии очистки и утилизации нефтесодержащих отходов неизбежно приводят к появлению значительных объемов нефтезагрязненных сточных вод и загрязнению окружающей среды.

Значительную долю в этом негативном процессе составляют буровые сточные воды, которые остаются источником загрязнения окружающей среды длительное время, что объясняется присутствием в них токсичных окисляемых и консервативных веществ, в том числе нефтепродуктов и тяжелых металлов. При попадании буровых сточных вод в водоемы изменяется их прозрачность, цвет и запах, а находящиеся в стоках химические реагенты связывают растворенный в воде кислород, в паводковый период они изливаются в гидросеть, мигрируют от источников загрязнения на значительные расстояния, накапливаются в водоемах, оставаясь биологически устойчивыми веществами. Содержание нефтепродуктов в буровых сточных водах находится в пределах от 200 до 1000 мг/дм<sup>3</sup>, бихроматная окисляемость – от 2800 до 3800 мг/дм<sup>3</sup>, общая минерализация – от 4000 до 9000 мг/дм<sup>3</sup>.

Пластовые сточные воды, возникающие после «холодного» отстоя или термохимического обезвоживания и обессоливания добытой нефти, подтоварные сточные воды из резервуаров нефтепродуктов, обмывочные сточные воды содержат в своем составе высокие концентрации поверхностно-активных веществ, стабилизирующих водонефтяную эмульсию. Концентрация нефтепродуктов в отстойных водах может достигать 8000 мг/дм<sup>3</sup>, механических примесей 20 мг/дм<sup>3</sup>, в обмывочных сточных водах 12000 мг/дм<sup>3</sup> и 50 мг/дм<sup>3</sup> соответственно.

Горнорудная промышленность, в том числе производство титана сопровождается образованием минеральных отходов с содержанием таких экологически опасных загрязнителей как соли алюминия, магния, циркония, ниобия и др. При попадании их в природные комплексы угнетаются биоценозные сообщества, нарушается трофическая цепь, происходят мутагенные изменения генотипа человека, что сопровождается устойчивым ростом аутоиммунных заболеваний населения страны. Поэтому, проблема использования отходов титанового производства для очистки нефтезагрязненных сточных вод в качестве дополнительного источника минерального сырья, является актуальной, обеспечивая одновременно повышение экологической безопасности нефтяных и горнорудных производств.

**Цель работы:** совершенствование очистки нефтезагрязненных сточных вод отходами титанового производства для обеспечения экологической безопасности в качестве дополнительного источника минерального сырья.

### **К основным задачам исследования относятся:**

1. Анализ существующих методов очистки нефтезагрязненных сточных вод, в том числе отходами горно-промышленного производства;

2. Обоснование комплекса методик для проведения исследований состава нефезагрязненных сточных вод, обеспечивающих совершенствование технологии их очистки;

3. Исследование условий и обоснование способов совершенствования очистки нефезагрязненных сточных вод с применением титановых отходов ОАО «ЯрегаРуда» в качестве коагулянта и лигниноцеллюлозных сорбентов для доочистки;

4. Разработка математической модели разделения водонефтяных эмульсий для расчета оборудования по очистке нефезагрязненных сточных вод с использованием реагентов из титановых отходов;

5. Разработка рекомендаций по применению реагентов из отходов титанового производства для очистки нефезагрязненных сточных вод.

### **Научная новизна**

1. Установлено, что размер взвешенных частиц, образующихся при коагуляционной обработке нефезагрязненных сточных вод реагентами из отходов титанового производства на 22% больше, чем при их обработке сульфатом алюминия, что обеспечивает увеличение скорости выпадения осадка в 1,5 раза.

2. Установлено, что при очистке нефезагрязненных сточных вод реагентами из титановых отходов остаточные концентрации ионов алюминия в 8 раз и железа в 36 раз меньше, чем при использовании коагулянтов на основе этих солей в аналогичных условиях, при этом концентрация ионов растворенного титана в очищенных водах равна нулю.

3. Установлен синергетический эффект очистки нефезагрязненных сточных вод при использовании реагентов из отходов титанового производства за счет межмолекулярного взаимодействия присутствующих в их составе хлоридов железа, алюминия, магния и титана, усиливающих коагулирующие свойства реагентов на 30% при концентрации не более 60 мг/дм<sup>3</sup>.

4. Разработана математическая модель разделения водонефтяной эмульсии с использованием метода натуральных масштабов для совершенствования очистки нефезагрязненных сточных вод с применением реагентов из отходов титанового производства.

### **Практическая значимость работы.**

1. Обоснован комплекс методик для проведения исследований состава нефезагрязненных сточных вод, включающий методики спектрального анализа показателей качества нефезагрязненных сточных вод, метод лазерной дифракции света для определения размеров взвешенных частиц и нефтяных глобул, метод моделирования процессов разделения водонефтяной эмульсии в поле центробежных сил, основанный на применении метода натуральных масштабов.

2. Обоснован метод совершенствования очистки нефезагрязненных сточных вод с применением реагентов из отходов титанового производства в качестве коагулянта и лигниноцеллюлозных сорбентов для доочистки, повышающий экологическую безопасность.

3. Разработана математическая модель разделения водонефтяной эмульсии для расчета оборудования по очистке нефтезагрязненных сточных вод с применением реагентов из отходов титанового производства.

4. Разработаны рекомендации по совершенствованию очистки нефтезагрязненных сточных вод с применением реагентов из отходов титанового производства в качестве дополнительного источника минерального сырья и лигниноцеллюлозных сорбентов для последующей доочистки.

5. Изданы методические указания по проведению лабораторных работ по дисциплине «Водоснабжение» (Ухта, 2012).

**Методы исследований.** В работе использован комплекс исследований, включающий стандартные аналитические, физико-химические методы количественных определений, методы математического моделирования, лабораторные и промышленные исследования.

**Положения, выносимые на защиту:**

1. Комплекс методик необходимый и достаточный для исследования процессов совершенствования очистки нефтезагрязненных сточных вод отходами титанового производства для обеспечения экологической безопасности.

2. Принцип использования реагентов из отходов титанового производства в качестве дополнительного источника минерального сырья для очистки нефтезагрязненных сточных вод и обеспечения экологической безопасности.

3. Математическая модель разделения водонефтяной эмульсии с применением метода натуральных масштабов для расчета оборудования при очистке нефтезагрязненных сточных вод с использованием реагентов из титановых отходов.

4. Рекомендации по совершенствованию очистки нефтезагрязненных сточных вод с применением реагентов из отходов титанового производства и лигниноцеллюлозных сорбентов для последующей доочистки.

**Достоверность результатов диссертационной работы** подтверждается многочисленными экспериментальными исследованиями, проведенными в аттестованной лаборатории ФГБОУ ВПО «УГТУ» с применением аттестованных методик и приборов; проверкой и подтверждением выводов, полученных при испытаниях на реальных промышленных установках ООО «ЛУКОЙЛ-Ухтанефтепереработка», г. Ухта.

**Апробация работы.** Материалы диссертационной работы докладывались на научно-технической конференции молодежи ОАО «Северные магистральные нефтепроводы» (Ухта, 2009 г.); Международной молодежной научной конференции «Севергеоэкотех-2009» (Ухта, 2009, 2012 г.); Международных научно-практических конференциях «Молодежь и наука: реальность и будущее» (Невинномысск, 2011 г.), «Наука, образование, производство в решении экологических проблем (Экология-2011)» (Уфа, 2011 г.); Научно-технической конференции УГТУ (Ухта, 2013 г.), а также на Молодежном научном форуме «Молодые исследователи – регионам» (Вологда, 2013 г.).

**Публикации.** По результатам выполненных исследований опубликовано 11 работ, в том числе 3 статьи в изданиях, включенных в перечень Высшей аттестационной комиссии РФ, и получен патент на изобретение RU2495085.

**Общая структура и объем диссертационной работы.** Диссертация изложена на 132 страницах и состоит из введения, 5 глав и заключения. Содержит 115 библиографических источников, 18 таблиц, 49 рисунков и 3 приложения.

Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю: доктору технических наук, доценту Ланиной Татьяне Дмитриевне за неоценимую помощь и постоянный контроль на всех этапах выполнения научно-исследовательской работы.

Автор выражает благодарность доктору технических наук, доценту Владимиру Никитичу Землянскому и кандидату технических наук, доценту Лебедевой Елене Александровне, принявшими на себя труд по оппонированию диссертационной работы.

Автор признателен ректору Ухтинского государственного технического университета, профессору, доктору технических наук Цхадая Николаю Денисовичу за создание оптимальных условий для выполнения работы.

Автор выражает глубокую благодарность профессору, доктору технических наук Быкову Игорю Юрьевичу за научные консультации и неоценимую помощь в выполнении диссертационной работы.

## **СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, ее научная новизна и практическая значимость, сформулированы цели и задачи исследований, основные положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** представлен аналитический обзор научно-технической литературы по проблеме совершенствования очистки нефтезагрязненных сточных вод, в том числе, отходами горнорудной промышленности для обеспечения экологической безопасности. В процессе работы использованы фундаментальные положения и научные труды Айнштейна В. Г., Бабенкова Е. Д., Быкова И. Ю., Варфоломеева Б. Г., Гухмана А. А., Землянского В. Н., Ланиной Т. Д., Литвиненко В. И., Цхадая Н. Д., Пибалка В. Л., Скобло А. И., Смирнова А. Д., Стахова Е. А. и многих других.

Дан анализ состава нефтесодержащих отходов, образующихся на предприятиях топливно-энергетического комплекса республики Коми, а также отходов, образующихся при производстве титана, показана степень их влияния на объекты окружающей среды. Представлены современные технологии очистки нефтезагрязненных сточных вод, среди которых эффективными являются адсорбционный и коагуляционный методы. Оба метода требуют более глубокого изучения в связи с многообразием коагулянтов и сорбционных материалов, спецификой их применения в процессах очистки нефтесодержащих сточных вод.

Реагенты из отходов титанового производства являются дополнительными источниками минерального сырья. Использование их в качестве коагулянтов

позволяет повысить эффективность очистки нефтезагрязненных сточных вод и обеспечить экологическую безопасность, обеспечивая актуальность задачи.

**Во второй главе** представлены методики исследования процессов совершенствования очистки нефтезагрязненных сточных вод отходами горнорудной промышленности для обеспечения экологической безопасности.

Комплекс методик включает:

- методики аналитического контроля нефтезагрязненных сточных вод, основанные на спектральном анализе жидкостей, для количественного определения в них концентрации нефтепродуктов, поверхностно-активных веществ, ионов алюминия, железа, титана, меди, цинка и свинца;

- метод лазерной дифракции света для определения размеров взвешенных частиц и нефтяных глобул в процессе коагуляционной очистки нефтесодержащих сточных вод;

- методика определения равновесных концентраций при сорбционной очистке сточных вод, используемых для технологических расчетов массообменных аппаратов;

- метод моделирования процессов разделения водонефтяной эмульсии в поле центробежных сил, основанный на применении метода натуральных масштабов.

Кроме того, в методический комплекс входит ряд стандартных методик титриметрического анализа для определения состава нефтезагрязненных сточных вод.

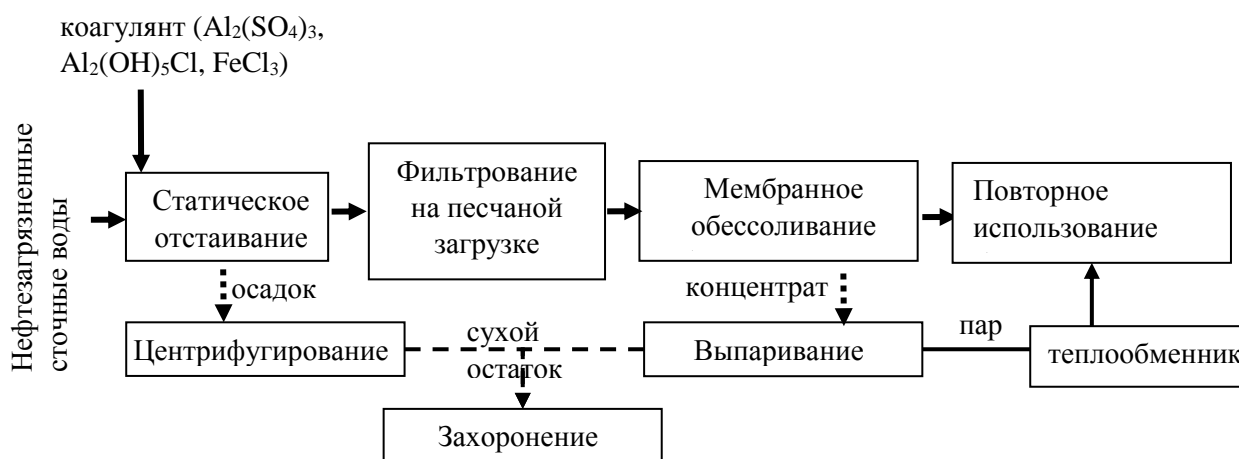
**В третьей главе** показан принцип использования реагентов из отходов титанового производства и определена эффективность работы лигнино-целлюлозных сорбентов при удалении нефтепродуктов и ионов тяжелых металлов при очистке нефтезагрязненных сточных вод.

При производстве пигментного диоксида титана в ОАО «ЯрегаРуда» образуется более 15 тыс. тонн в год отходов, которые по своему составу являются многокомпонентными смесями и могут быть использованы в качестве минерального сырья для получения коагулянтов.

Технология очистки нефтезагрязненных сточных вод включает стадии коагуляционной обработки, осаждения, фильтрования, мембранного и термического обессоливания (рис. 1).

Стабильность работы установки определяется технологической надежностью работы каждой ступени. Наиболее уязвимым этапом в используемой схеме является стадия мембранного обессоливания. Высокие концентрации остаточного алюминия или железа после коагуляционной обработки нефтезагрязненных сточных вод способствуют образованию осадка на поверхности мембраны при концентрировании раствора.

Определение оптимальных доз реагентов для очистки сточных вод, обеспечивающих устойчивую работу установки, в частности стадии мембранного обессоливания, было выполнено экспериментально.



**Рис. 1. Технологическая схема очистки нефтезагрязненных вод**

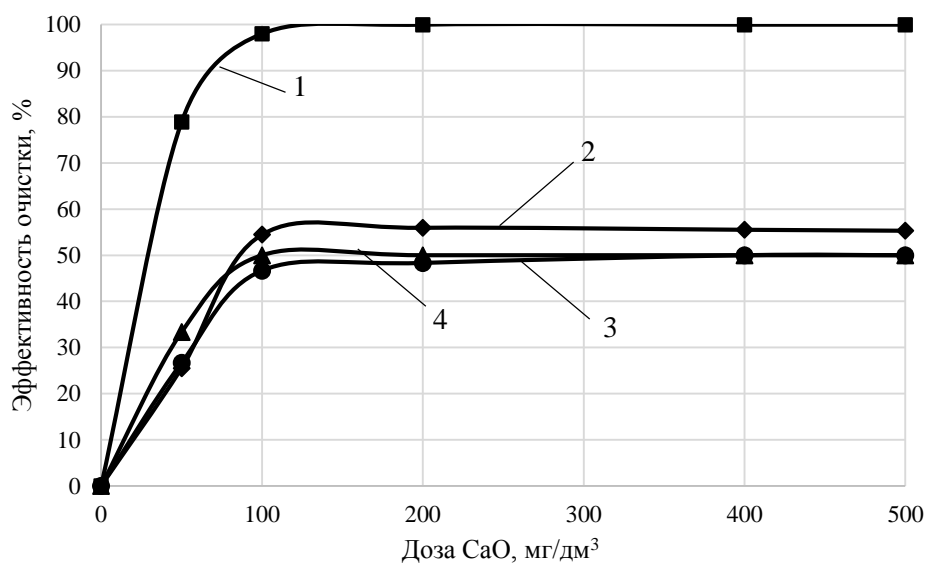
При решении задачи одновременного удаления взвешенных веществ и растворенных солей был исследован реагентный метод с применением извести и соды в различных соотношениях. Высокая эффективность очистки нефтезагрязненных сточных вод от взвешенных веществ была достигнута при ее обработке содой в концентрации  $1,35 \text{ г/дм}^3$ , при этом концентрации ПАВ и нефтепродуктов находились на уровне, значительно превышающем ПДК.

Высокая степень очистки сточных вод по взвешенным веществам ( $0,5 \text{ мг/дм}^3$ ) была достигнута при совместной обработке их известью ( $\text{CaO}$ ) и содой ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) с последующим введением катионоактивного флокулянта марки Praestol 2540 с дозой  $0,1 \text{ мг/дм}^3$ . Применение извести в предлагаемой технологии обусловлено необходимостью регулировки pH и создания центров кристаллообразования, обеспечивающих эффективную работу флокулянта. Концентрация нефтепродуктов и поверхностно-активных веществ в очищенной воде значительно превышает допустимые значения и составляет  $2,1 \text{ мг/дм}^3$  и  $0,32 \text{ мг/дм}^3$  соответственно, что не позволяет рекомендовать реагентный способ для очистки нефтезагрязненных сточных вод. Кроме того, для очистки требуются большие дозы реагентов и образуются значительные объемы осадков. Результаты исследований приведены на рисунке 2.

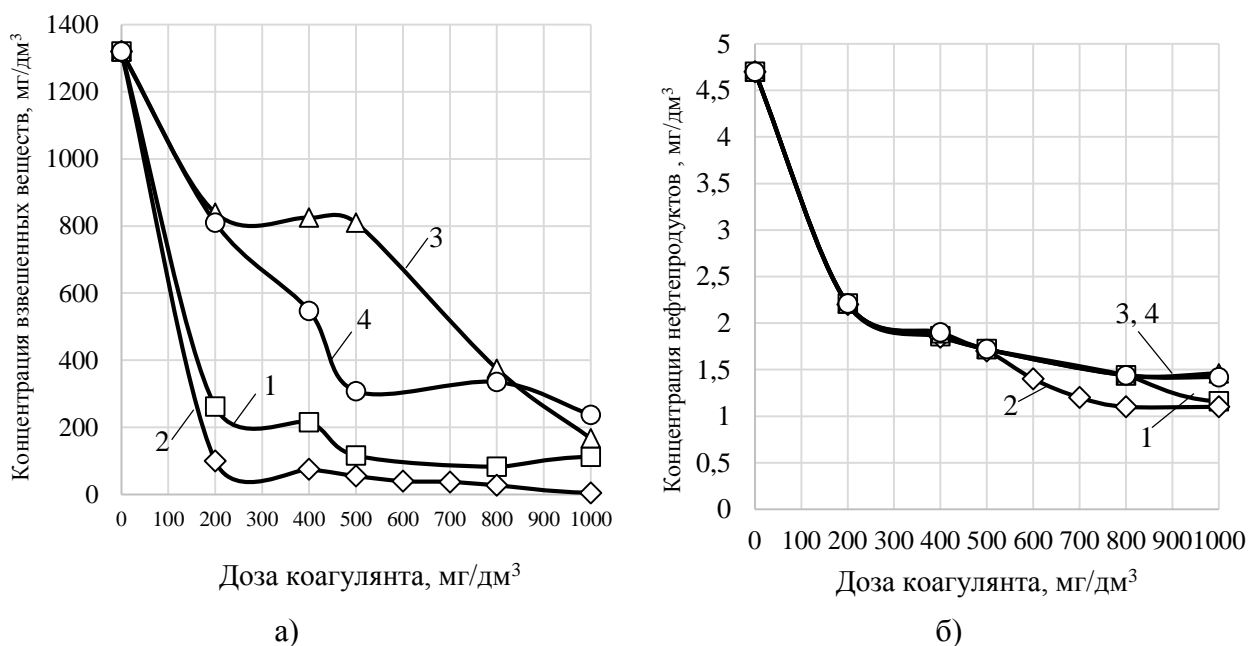
Для удаления из воды взвешенных веществ, ПАВ, нефтепродуктов были опробованы в качестве коагулянтов хлорид железа, оксихлорид и сульфат алюминия, регулировка pH осуществлялась введением соды или извести. Исследования проводились в условиях совместного и индивидуального применения реагентов.

При совместном применении коагулянтов с подщелачивающим реагентом достигается высокая степень очистки по взвешенным веществам, нефтепродуктам и ПАВ при дозах коагулянта превышающих  $200 \text{ мг/л}$ , но при этом концентрации остаточного алюминия и железа остаются недопустимо высокими. Результаты исследований по применению коагулянтов на основе солей железа и алюминия приведены на рисунках 3,4.





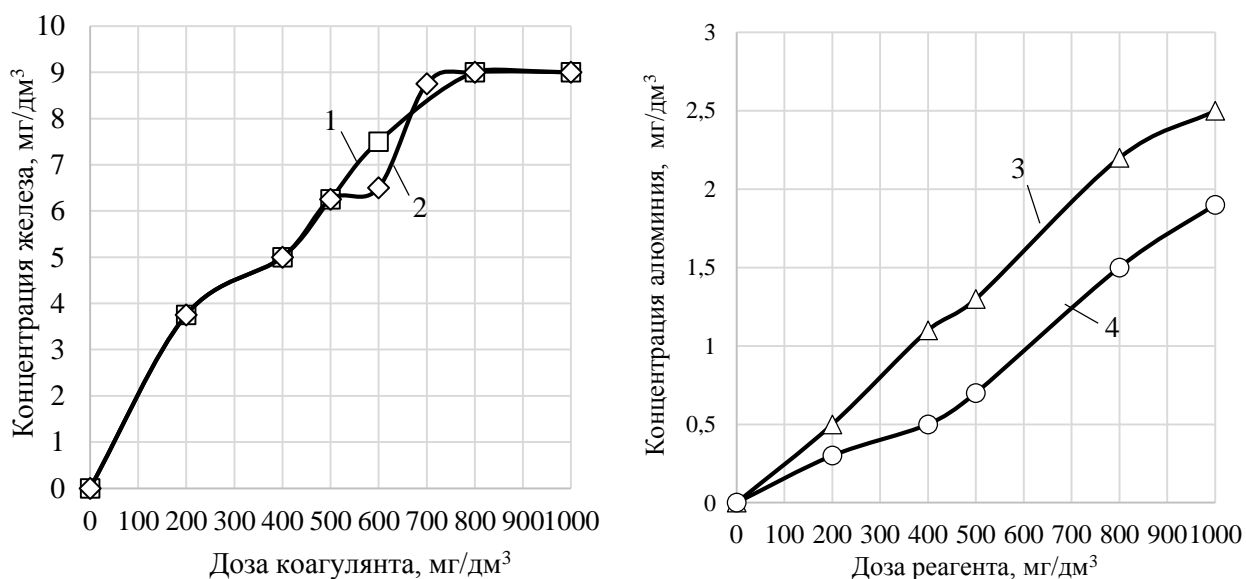
**Рис.2** Эффективность очистки нефтезагрязненной сточной воды от взвешенных веществ (1), нефтепродуктов (2), ПАВ (3) и железа (4) от дозы извести (CaO).



**Рис. 3.** Графики зависимости концентрации взвешенных веществ (а), нефтепродуктов (б) от дозы и типа коагулянта: 1 – хлорид железа, 2 – хлорид железа совместно с содой, 3 – оксихлорид алюминия, 4- оксихлорид алюминия совместно с содой

Снизить концентрацию ионов алюминия и железа в очищенной воде можно, обеспечив полноту гидролиза коагулянтов, которая зависит, главным образом, от общей минерализации, температуры и щелочности обрабатываемой воды. В промышленных условиях обеспечить оптимальные условия работы

исследованных коагулянтов не всегда представляется возможным, что требует поиска реагентов, лишенных указанных недостатков.



**Рис. 4. Графики зависимости концентрации остаточного железа (а) и алюминия (б) от дозы и типа коагулянта: 1 – хлорид железа, 2 – хлорид железа совместно с содой, 3 – оксихлорид алюминия, 4- оксихлорид алюминия совместно с содой**

В лабораторных условиях опробованы образцы коагулянтов, полученные из отходов титанового производства:

-отходы лейкоксенового концентрата (ЛКР), в составе которого 64%  $AlCl_3$ , 14,7%  $TiCl_4$ , 15,2%  $FeCl_3$ , 2,6%  $MgCl_2$ , 3,5%  $CaCl_2$ ;

-отходы автоклавного концентрата (АКР), в составе которого 59,7%  $AlCl_3$ , 7,3%  $TiCl_4$ , 28%  $FeCl_3$ , 2,5%  $MgCl_2$ , 2,5%  $CaCl_2$ .

Реагенты показали высокую эффективность очистки в сравнении с хлоридом железа и сульфатом алюминия.

Очистка воды от нефтепродуктов на 86,5% при начальной концентрации 60 мг/дм<sup>3</sup> достигается введением сульфата алюминия при дозе 60 мг/дм<sup>3</sup>, тогда как при такой же дозе реагентов из отходов титанового производства эффективность очистки составляет 91-92%, при этом взвешенные вещества удаляются лишь на 63-70%. Необходимая эффективность (97 %) очистки воды от взвешенных веществ достигается при дозе 300 мг/л АКР. Результаты спектрального анализа показали полное отсутствие растворенных форм титана в обработанной воде, концентрации остаточного железа и алюминия находились в допустимых пределах. Результаты исследований приведены в таблице 1 и на рисунках 5, 6.

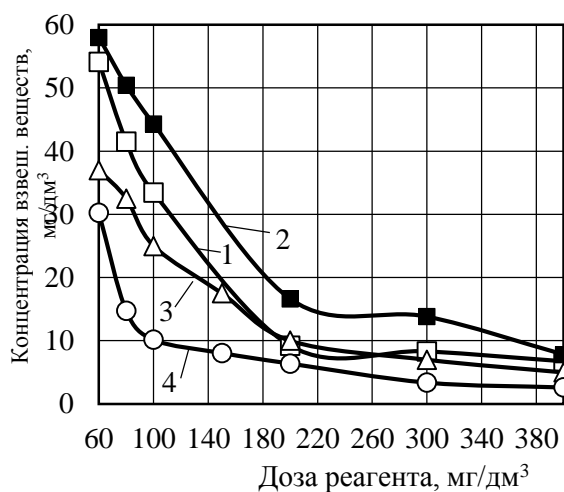
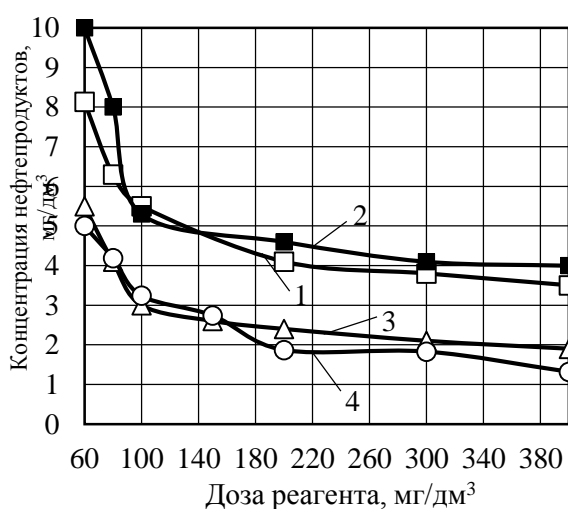
Коагулирующая способность реагентов из отходов титанового производства возрастает по сравнению с индивидуальной способностью каждого из компонентов на 30%, что доказывает эффект синергизма при их применении.

Эффект синергизма характерен для гелеобразных структур, которые, как правило, образуются при коагуляционной обработке воды. При обработке исследуемых растворов реагентами из отходов титанового производства происходит гидролиз хлоридов алюминия, железа и магния с образованием гелеобразной структуры, хлорид титана образует при взаимодействии с водой нерастворимую двуокись титана, которая может играть роль центров кристаллообразования, а хлорид кальция - роль стабилизатора рН, снижающейся при коагуляции. Структурная сетка в объеме жидкой фазы, образующаяся за счет сил межмолекулярного взаимодействия частиц дисперсной фазы, обеспечивает более эффективное удаление из раствора мелкодисперсных примесей.

Таблица 1

Результаты реагентной очистки нефтезагрязненных вод

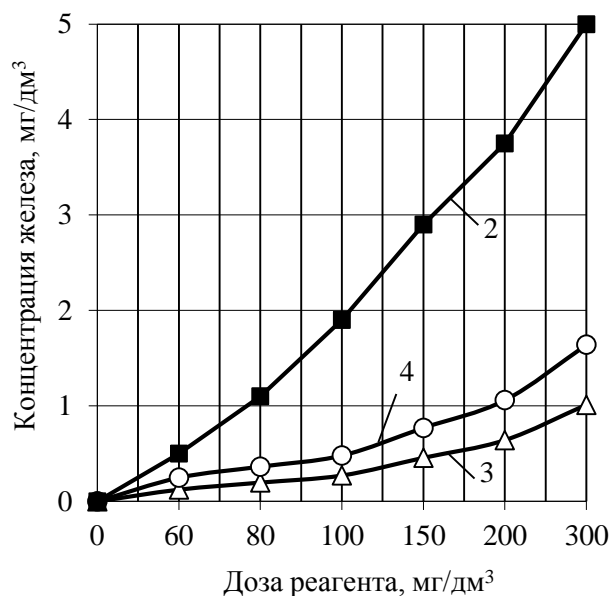
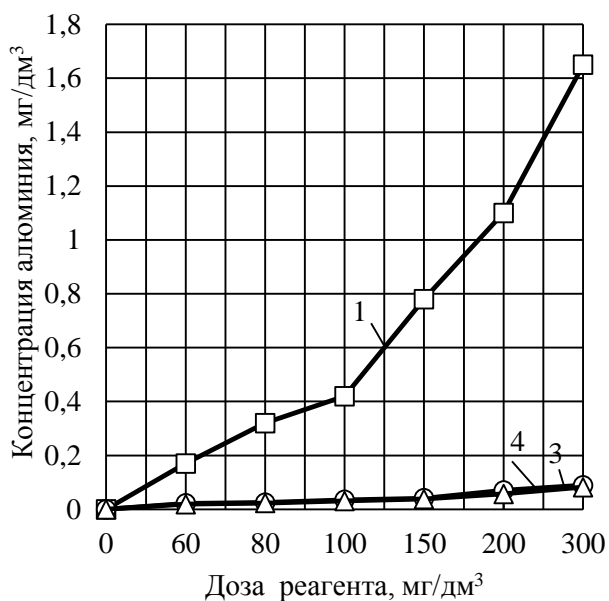
Показатели качества воды	Начальная концентрация, мг/дм <sup>3</sup>	Реагент для обработки нефтезагрязненной воды (доза 60 мг/дм <sup>3</sup> )				
		FeCl <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> (OH) <sub>5</sub> Cl	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	ЛКР	АКР
Значение показателей, мг/дм <sup>3</sup>						
рН	6,2	6,1	5,2	4,9	6,1	5,9
Взвешенные вещества	100	58,0	74,5	54,0	37,0	30,2
Нефтепродукты	60	10	9,5	8,1	5,5	5,0
ПАВ	0,6	0,55	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Железо	Отс.	9,0	Отс.	Отс.	0,123	0,248
Алюминий	Отс.	-	0,1	0,17	0,019	0,022
Титан	Отс.	Отс.	Отс.	Отс.	Отс.	Отс.



а)

б)

Рис. 5. Графики зависимости изменения концентрации нефтепродуктов (а) и взвешенных веществ (б) от дозы коагулянта: 1 – сульфат алюминия, 2 – хлорид железа, 3 – реагентом ЛКР, 4 – реагентом АКР

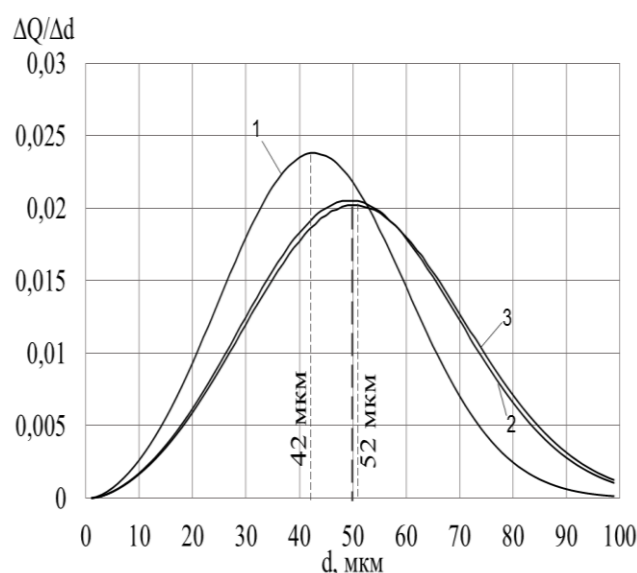
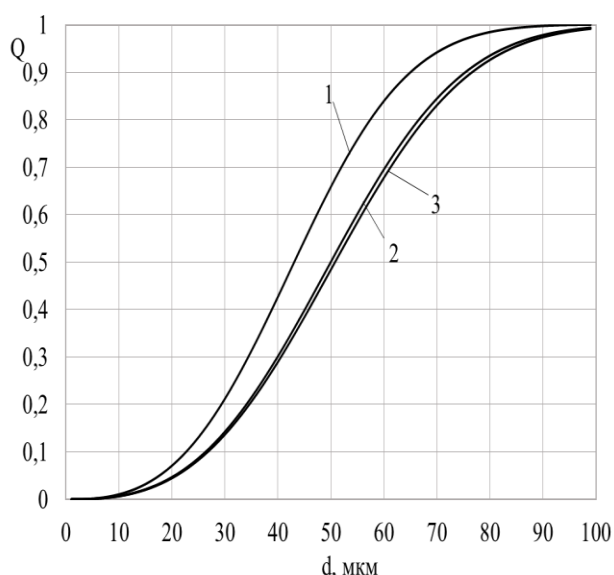


а)

б)

**Рис. 6. Концентрации остаточного алюминия (а) и железа (б) после коагуляционной обработки 1 – сульфатом алюминия, 2 – хлоридом железа, 3 – реагентом ЛКР, 4 – реагентом АКР.**

Дисперсный состав нефтезагрязненных сточных вод после коагуляционной обработки сульфатом алюминия, реагентами ЛКР и АКР был определен по стандартной методике с использованием анализатора микрочастиц ЛАСКА-1М (рис. 6).



**Рис. 7. Накопительные (а) и дифференциальные (б) кривые распределения размеров звена структуры хлопьев, образовавшихся в результате коагуляции с помощью: 1 – сульфата алюминия; 2,3 – реагенты ЛКР и АКР из отходов титанового производства .**

Максимальный размер звена хлопьев составил 52 мкм при обработке воды реагентами из отходов титанового производства, что на 22 % превышает их размеры, образующихся при обработке воды сульфатом алюминия.

Скорость осаждения взвешенных частиц в условиях ламинарного движения определяется по формуле Стокса:

$$w_{oc} = \frac{g \cdot (\rho_{ТВ} - \rho_{ср})}{18 \cdot \mu} \cdot d^2, \quad (1)$$

где  $d$  – диаметр частиц, м;  $\rho_{ТВ}$  – плотность частицы, кг/м<sup>3</sup>;  $\rho_{ср}$  – плотность среды, кг/м<sup>3</sup>;  $w_{oc}$  – скорость осаждения частиц, м/с;  $\mu$  – динамический коэффициент вязкости среды, кг/(м·с<sup>2</sup>).

Увеличение размера осаждающихся частиц приведет к увеличению скорости их осаждения в 1,5 раза, что, в свою очередь, позволит сократить размеры отстойников и время разделения взвеси также в 1,5 раза.

Показатели качества нефтезагрязненных сточных вод после коагуляционной обработки не достигают требований ПДК рыбохозяйственных водоемов. В случае низкой минерализации сточных вод стадия мембранного обессоливания может быть заменена на стадию адсорбционной доочистки. В качестве сорбентов для удаления из воды растворенных нефтепродуктов и ионов тяжелых металлов были исследованы сорбенты из сырья древесного и травянистого происхождения, полученные в результате обработки лигниноцеллюлозных полуфабрикатов натриевыми солями жирных кислот и алюмокалиевыми квасцами. Благодаря наличию свободного пространства внутри целлюлозных макромолекул и функциональных групп химически обработанные лигниноцеллюлозные сорбенты обладают способностью удерживают нефть и нефтепродукты более прочно, нежели другие волокнистые материалы. Также были исследованы сорбционные свойства материалов, полученных низкотемпературным термолизом растительного (верхового) торфа, гидрофобизированного раствором натриевых солей жирных кислот с последующей обработкой сульфатом магния.

Адсорбция загрязнителей из водных растворов подчиняется уравнению Фрейндлиха:

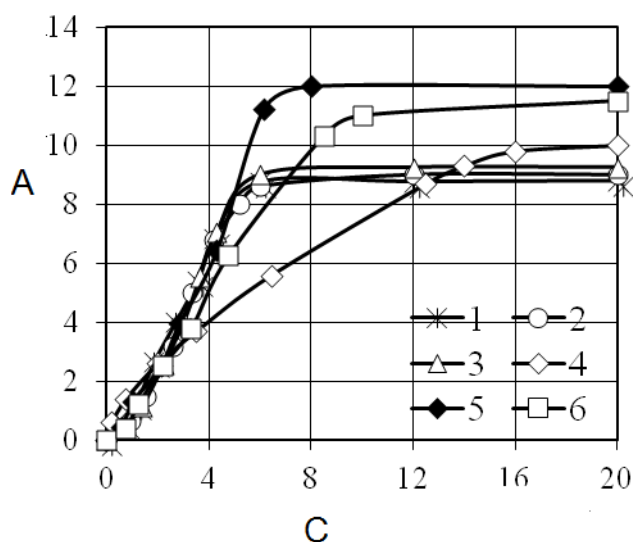
$$A = K \cdot C^n, \quad (2)$$

где  $A$  – емкость сорбента по поглощенному веществу, мг/г;  $C$  – равновесная концентрации поглощаемого вещества, мг/дм<sup>3</sup>;  $K$  – константа, численно равна емкости сорбента при остаточной концентрации поглощаемого вещества в растворе равной единице,  $n$  – константа, характеризующая кривизну изотермы в начальной области концентраций.

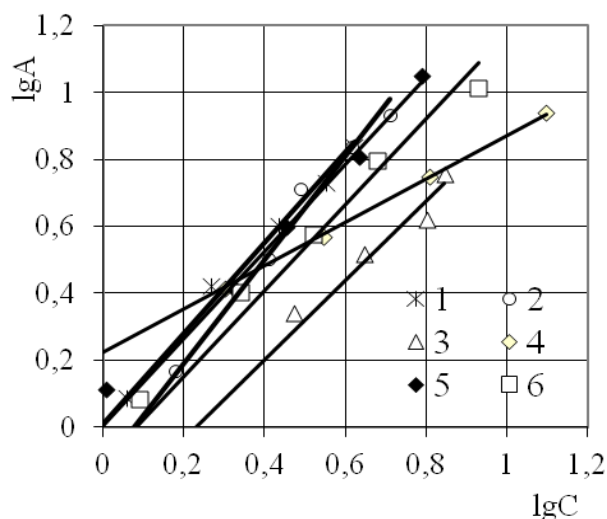
На основании экспериментальных данных были построены изотермы сорбции по нефтепродуктам (рис. 8) и ионам тяжелых металлов  $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  и  $Zn^{2+}$  (рис. 9-11) для каждого из сорбентов и рассчитаны константы уравнения Фрейндлиха (табл. 2). При характерных для промышленных сточных вод концентрациях растворенных нефтепродуктов лучшими характеристиками обладает сорбент на основе торфа, его сорбционная емкость составляет 11,5 мг/г, уравнение Фрейндлиха имеет вид:  $A=1,02C^{1,32}$ .

Сводная таблица уравнений Фрейндлиха

Загрязнитель Сорбент	Нефтепродукты	Свинец	Медь	Цинк
на основе хвойной небеленой сульфатной целлюлозы	$A=0,76 \cdot C^{1,54}$	$A=1,51 \cdot C^{0,69}$	$A=0,35 \cdot C^{0,55}$	$A=0,68 \cdot C^{0,33}$
на основе химико-термомеханической массы целлюлозы	$A=0,53 \cdot C^{1,19}$	$A=1,68 \cdot C^{0,85}$	$A=1,39 \cdot C^{0,74}$	$A=0,20 \cdot C^{0,90}$
на основе целлюлозы злаков	$A=1,02 \cdot C^{1,35}$	$A=1,29 \cdot C^{0,51}$	$A=0,39 \cdot C^{0,64}$	$A=0,23 \cdot C^{0,18}$
на основе гидролизованной измельченной древесины	$A=1,68 \cdot C^{0,64}$	$A=0,90 \cdot C^{0,81}$	$A=0,59 \cdot C^{1,05}$	-
на основе торфа	$A=1,02 \cdot C^{1,32}$	$A=371 \cdot C^{1,83}$ ( $0 < C_1 < 2,0$ ) $A=2,20 \cdot C^{0,31}$ ( $2,0 < C_1 < 5,0$ )	$A=13,10 \cdot C^{1,83}$	-
«Сорбонафт»	$A=0,78 \cdot C^{1,29}$	$A=1,74 \cdot C^{0,75}$	$A=0,39 \cdot C^{0,86}$	$A=4,57 \cdot C^{0,51}$



а)



б)

Рис. 8. Графическое изображение изотерм сорбции (а) и уравнений Фрейндлиха (б) для исследуемых сорбентов при очистке от растворенных нефтепродуктов: 1 - целлюлоза злаковых; 2 - хвойная небеленая сульфатная целлюлоза; 3 - химико-термомеханическая масса целлюлозы; 4 - гидролизованная измельченная целлюлоза; 5 - сорбент на основе торфа; 6 - «Сорбонафт»

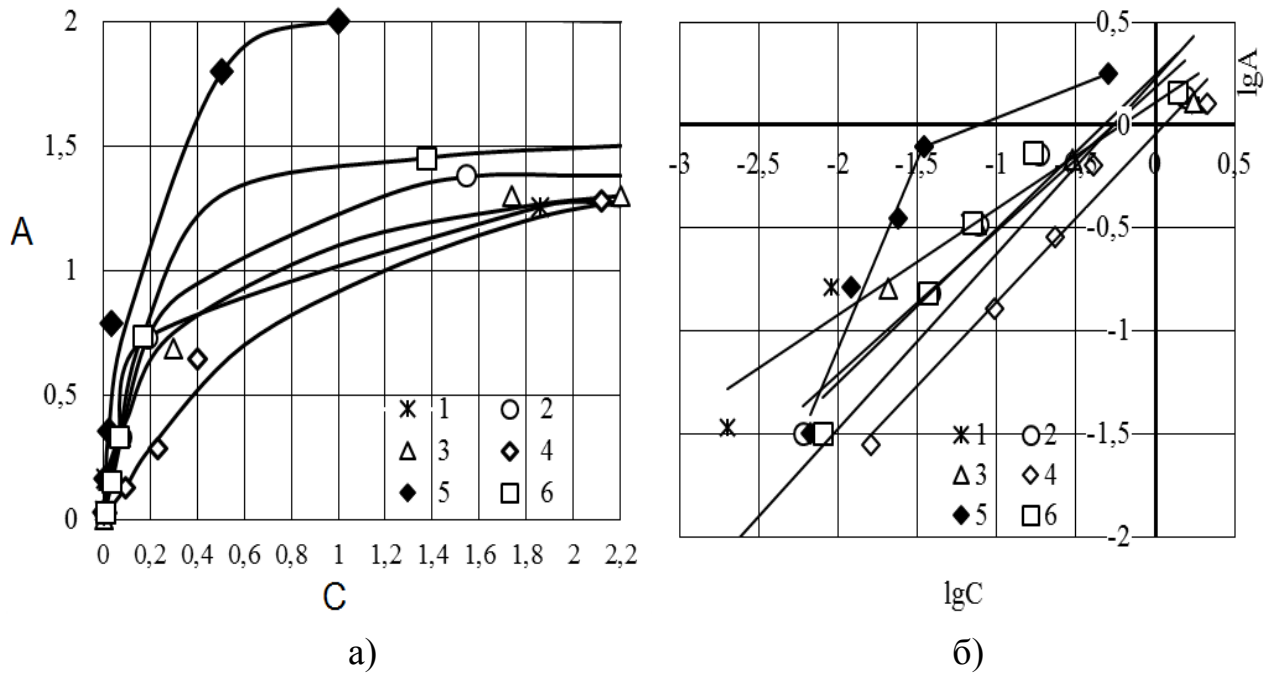


Рис. 9. Изотермы сорбции (а) и графическое изображение уравнений Фрейндлиха (б) при очистке от растворенных форм свинца: 1 - целлюлоза злаков; 2 - хвойная небеленая сульфатная целлюлоза; 3 - химико-термомеханическая масса целлюлозы; 4 - гидролизованная измельченная древесина; 5 - сорбент на основе торфа; 6 - «Сорбонафт»

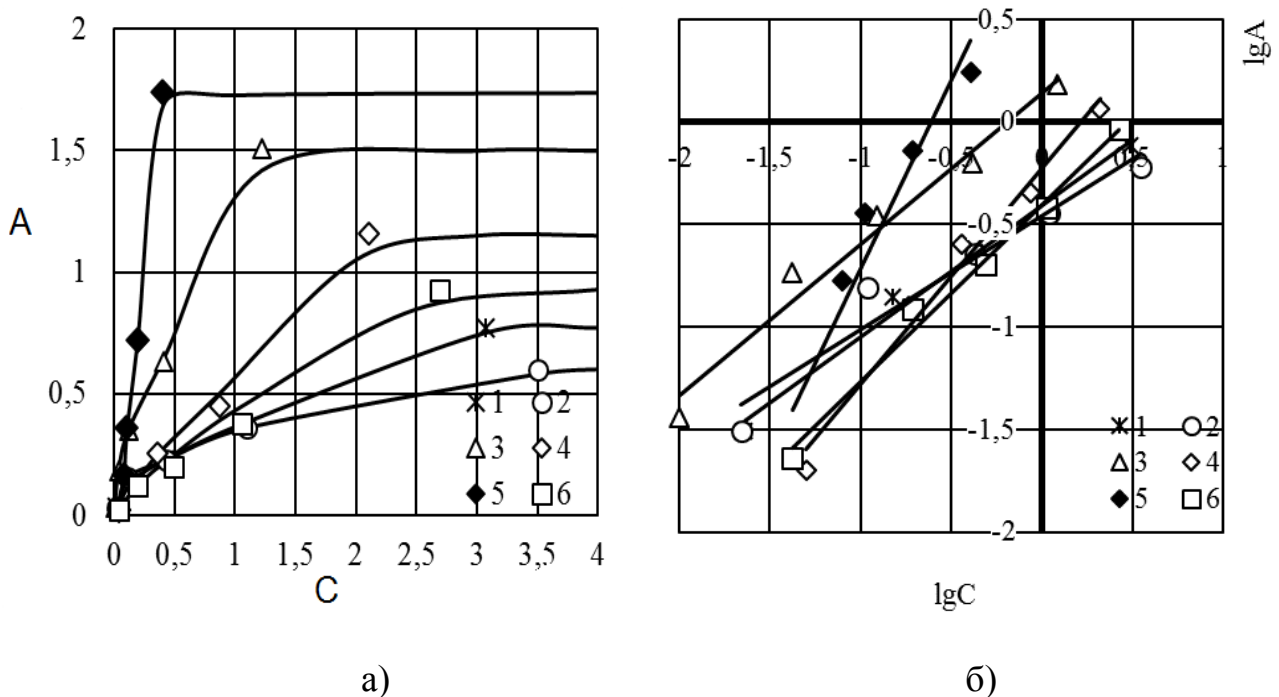
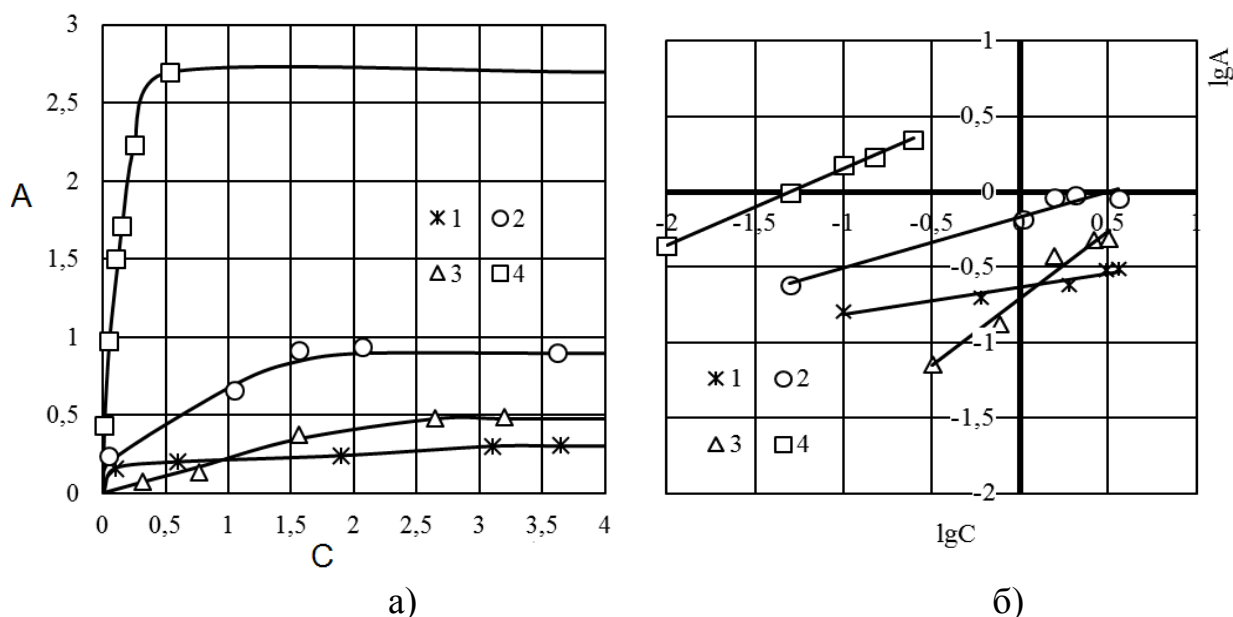


Рис. 10. Изотермы сорбции (а) и графическое изображение уравнений Фрейндлиха (б) при очистке от растворенных форм меди: 1 - целлюлоза злаковых; 2 - хвойная небеленая сульфатная целлюлоза; 3 - химико-термомеханическая масса целлюлозы; 4 - гидролизованная измельченная целлюлоза; 5 - сорбент на основе торфа; 6 - «Сорбонафт»



**Рис. 11. Изотермы сорбции (а) и графическое изображение уравнений Фрейндлиха (б) при очистке от растворенных форм цинка: 1 - целлюлоза злаковых; 2 – хвойная небеленая сульфатная целлюлоза; 3 – химико-термомеханическая масса целлюлозы; 4 – гидролизованная измельченная целлюлоза; 5 – сорбент на основе торфа; 6 – «Сорбонафт»**

Адсорбция ионов тяжелых металлов происходит одинаково эффективно сорбентами на основе хвойной небеленой сульфатной целлюлозы, химико-термомеханической массы целлюлозы, целлюлозы злаков, в свою очередь адсорбция цинка сорбентами на основе гидролизованной измельченной древесины и торфа не происходит.

Лигниноцеллюлозные сорбенты эффективно удаляют свинец (рис.9) лучшими характеристиками обладает сорбент на основе торфа, емкость которого составляет 2,0 мг/г. Уравнение Фрейндлиха при концентрациях свинца от 0 до 2 мг/дм<sup>3</sup> имеет вид  $A=371 \cdot C^{1,83}$ , при концентрациях от 2 до 5 мг/дм<sup>3</sup> –  $A=2,20 \cdot C^{0,31}$ .

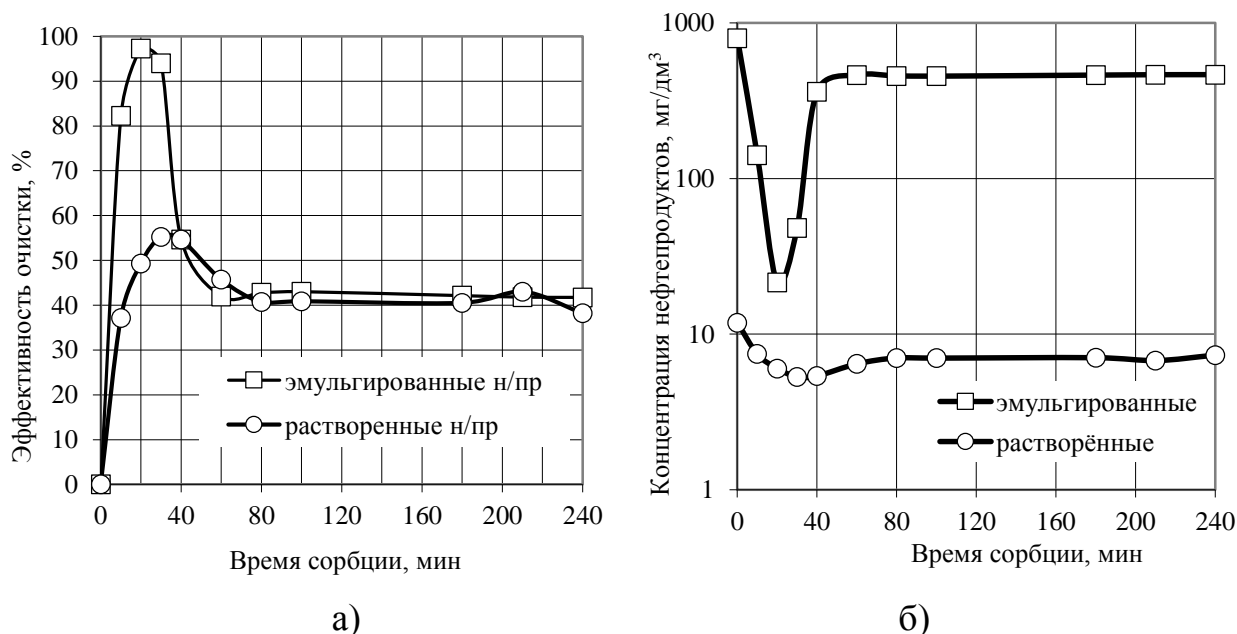
Полученные изотермы сорбции для всех типов сорбентов по свинцу, меди и цинку принадлежат к изотермам Ленгмюра I типа, характеризующих микропористые материалы.

Лигниноцеллюлозные сорбенты обладают высокой сорбционной емкостью и могут быть предложены для удаления из сточной воды не только нефтяных загрязнений, но и ионов тяжелых металлов.

Промышленные испытания лигниноцеллюлозного сорбента на основе гидролизованной измельченной древесины были проведены на очистных сооружениях ООО «ЛУКОЙЛ-Ухтанефтепереработка». Сорбент массой 800 граммов был распределен по поверхности нефтеловушки. Производительность установки 0,13 м<sup>3</sup>/с, начальная концентрация растворенных в воде нефтепродуктов составила 11,47 мг/дм<sup>3</sup>, эмульгированных – 797,56 мг/дм<sup>3</sup>. Наблюдения проводились в течение 4 часов, через определенные промежутки



времени отбирались и анализировались пробы очищенной воды, результаты исследований приведены на рис. 12.



**Рис. 12. Графики изменения эффективности очистки (а) и концентрации нефтепродуктов (б) от времени сорбции**

В первые 30 минут эксперимента эффективность очистки по эмульгированным нефтепродуктам превысила 90%, по растворенным – 50%, дальнейшие наблюдения показали снижение эффективности очистки до 40%, средняя концентрация в очищенной воде эмульгированных и растворенных нефтепродуктов составила 460 мг/дм<sup>3</sup> и 6,9 мг/дм<sup>3</sup> соответственно.

Опытно-промышленные испытания показали, что лигниноцеллюлозные сорбенты могут быть успешно использованы для очистки нефтесодержащих вод, как для стационарных условий, так и в случае аварийных разливов нефти на поверхности водоема.

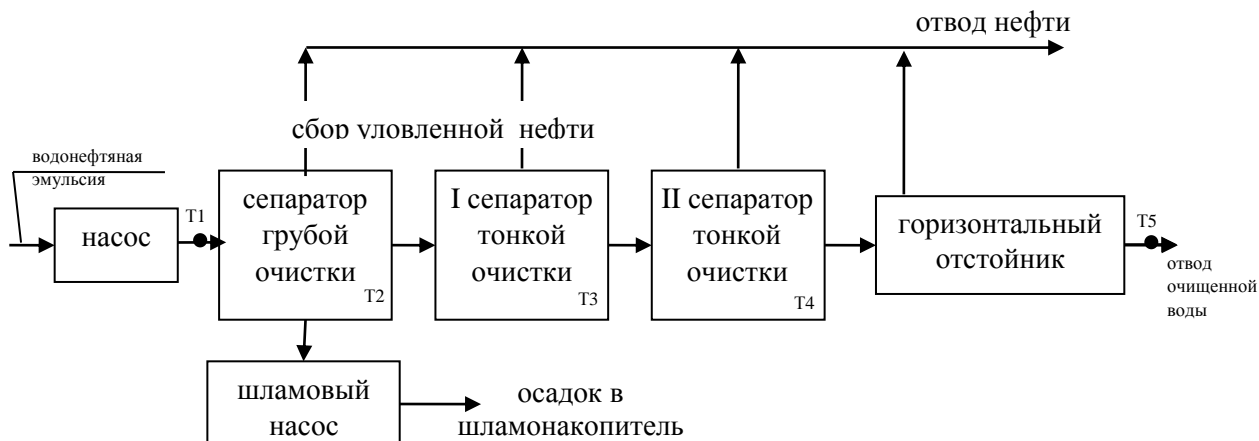
**В четвертой главе** представлена математическая модель работы сепаратора нефтеулавливающей установки для разделения водонефтяной эмульсии (рис.13).

Очистка сточных вод производится в три стадии: разделение водонефтяной эмульсии в сепараторе грубой очистки, разделение в сепараторе тонкой очистки: естественное разделение в горизонтальной зоне нефтеулавливающей установки.

Разрушение водонефтяной эмульсии происходит в поле центробежных сил, при этом взвешенные вещества концентрируются на внутренней стенке первого спирального канала, осветленная жидкость направляется вверх, нефть выделяется на внутренней поверхности спирали в виде пленки, которая через «трубу выдавливания» поступает в сборник уловленной нефти.

Эффективность работы установки зависит от гидродинамических условий в аппарате, следовательно, важно знать поле скоростей в

кольцевом канале с тангенциальным вводом потока в верхней точке аппарата.



**Рис. 13. Схема нефтеулавливающей установки: T1-T5 – точки отбора проб.**

В математической модели рассматривается гидродинамическая задача о движении сплошного потока несжимаемой жидкости в закрученном канале.

При решении задачи приняты следующие допущения:

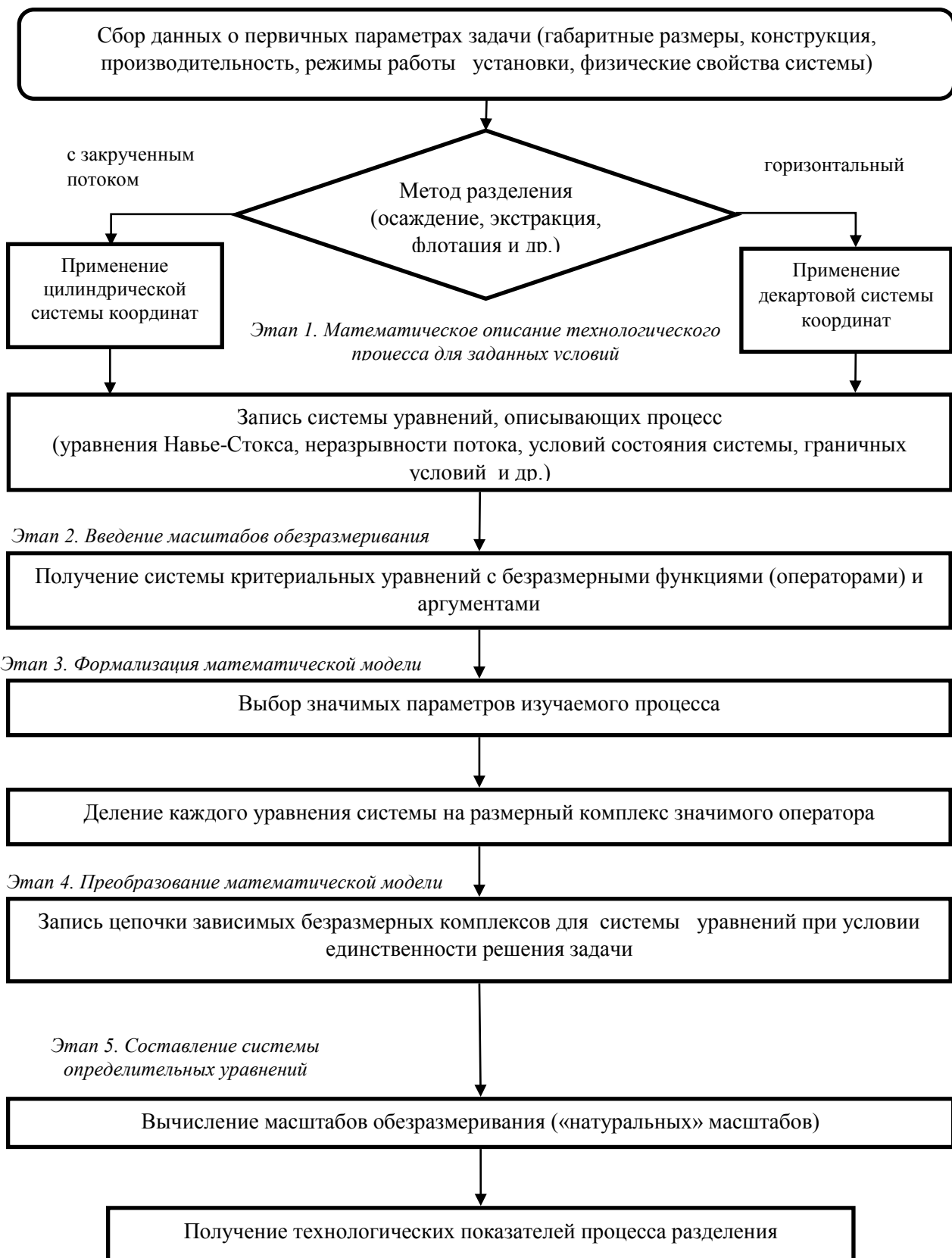
- жидкость в начальный момент времени неподвижна;
- радиальная, вертикальная и тангенциальная компоненты вектора скорости потока на стенках равны нулю.

Алгоритм решения задачи для определения оптимальных условий работы нефтеулавливающих сооружений с применением метода натуральных масштабов представлен на рис. 14.

В результате решения задачи определены особенности дискретности потока водонефтяной эмульсии, как в закрученном потоке, так и при движении в вертикальном направлении, на основании чего сделаны следующие выводы:

- в первом спиральном канале сепаратора грубой очистки воды будут удаляться лишь капли нефти с размером более  $4 \cdot 10^{-3}$  м, остальные выйдут из канала с потоком воды;
- турбулентный поток воды, двигаясь по спиральной траектории в каналах сепараторов, препятствует сепарации капель нефти, разделения фаз в сепараторах грубой и тонкой очистки происходить не будет;
- для капель нефти диаметром менее  $0,3 \cdot 10^{-3}$  м вертикальная составляющая скорости движения потока воды становится скоростью витания, в результате чего в сепараторе вместо разделения эмульсии будет происходить накопление нефти.

Экспериментальные исследования подтвердили результаты расчетов, выполненных с использованием математической модели. Оценка эффективности работы установки была выполнена на основании



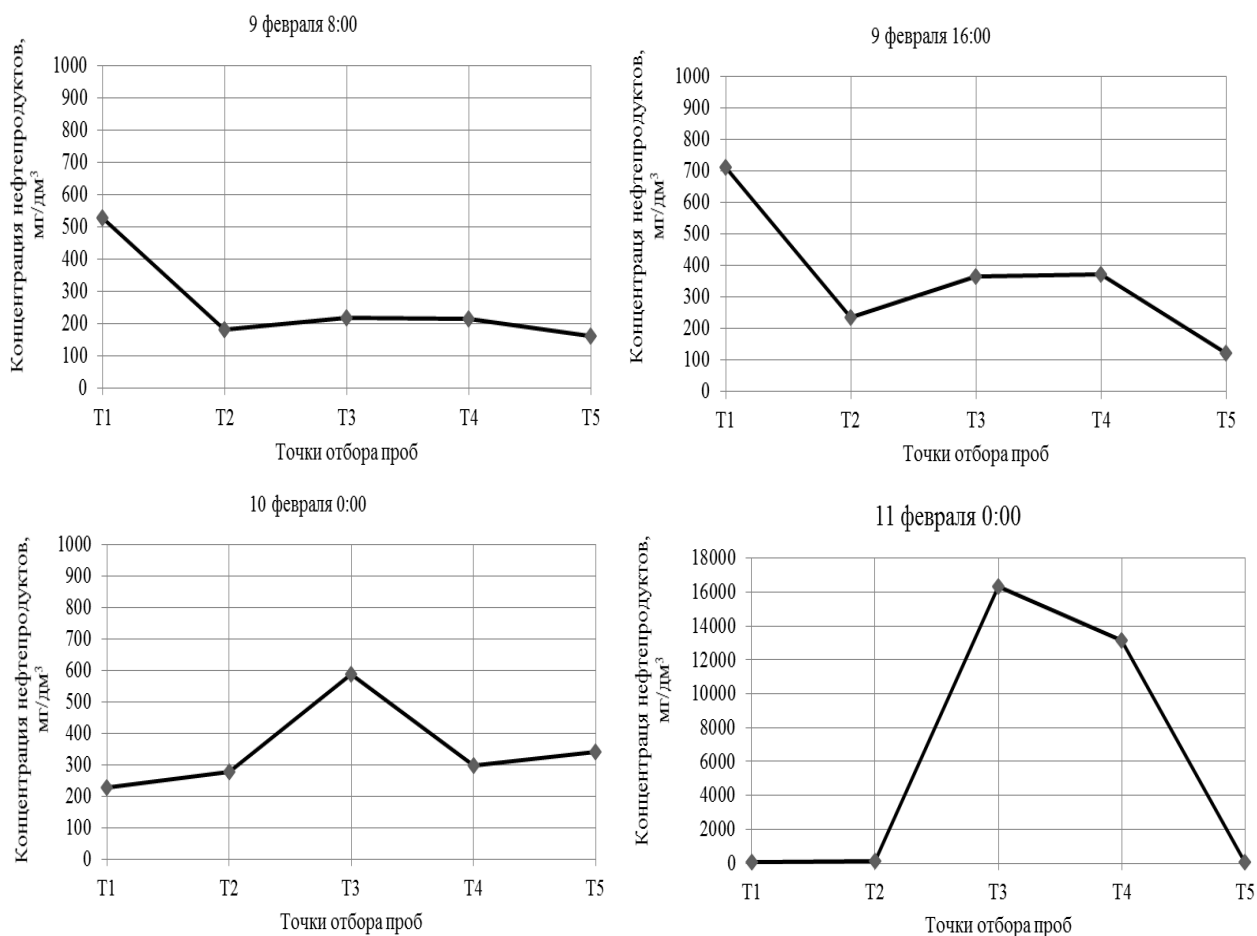
**Рис. 14. Алгоритм решения задачи для определения оптимальных условий работы нефтеулавливающих сооружений с применением метода натуральных масштабов**

натурных измерений концентрации нефтепродуктов в сточной воде по мере ее прохождения через сепараторы грубой и тонкой очистки, а также на входе и выходе из нефтеулавливающего сооружения.

Предварительный анализ был выполнен для проб сточной воды, отобранных в условиях длительной работы установки и большого объема накопленной нефти.

Изменение концентрации нефтепродуктов в контрольных точках (Т1-Т5) во времени представлены на рис. 15. Исследования проводились в течение 2,5 суток. Результаты анализа говорят о том, что некоторая очистка воды происходит в сепараторе грубой очистки, исходная концентрация  $500 \text{ мг/дм}^3$  снижается до  $200 \text{ мг/дм}^3$  за счет удаления крупнодисперсных фракций. Через 8 часов работы нефтеловушки происходит накопление нефтепродуктов в сепараторах тонкой очистки (Т2 и Т3), концентрация возрастает до  $363,8$  (Т2) и  $371,9 \text{ мг/дм}^3$  (Т4), через сутки до  $600 \text{ мг/дм}^3$ , через двое суток - до  $16000 \text{ мг/дм}^3$ .

На выходе из нефтеловушки происходит некоторое снижение концентрации нефтепродуктов относительно начальной за счет работы нефтеудерживающей перегородки, установленной в горизонтальном отстойнике, но эффективность очистки не превышает 60% в начальный период, а по мере эксплуатации приближается к нулю.



**Рис. 15. Графики изменения концентрации нефтепродуктов в контрольных точках отбора проб во времени.**

Измеренная концентрация нефтепродуктов в очищенной воде, отобранной в контрольных точках установки, согласуется с выводами, полученными при решении гидродинамической задачи, что доказывает адекватность разработанной математической модели.

Предварительная обработка нефтезагрязненной сточной воды реагентами из титановых отходов снизит величину поверхностного натяжения на границе раздела фаз нефть-вода, что приведет к укрупнению глобул нефти за счет коалесценции. Агломерация взвешенных частиц с осадками гидролизующихся солей железа, алюминия и магния, которые входят в состав титановых отходов приведет к увеличению их размеров. Укрупненные взвешенные частицы будут концентрироваться на внутренней стенке первого спирального канала и отводиться по сборному патрубку в приямок, скоалесцированная нефть будет выделяться на внутренней поверхности спирали в виде пленки и уходить через «трубу выдавливания» в сборник уловленной нефти. Накопления нефтепродуктов и взвешенных частиц в сепараторах грубой и тонкой очистки происходить не будет, большая часть загрязняющих веществ будет удаляться на стадии грубой очистки.

**В пятой главе** разработаны рекомендации по совершенствованию очистки нефтезагрязненных сточных вод с применением реагентов из отходов титанового производства и лигниноцеллюлозных сорбентов для последующей доочистки, в состав которых включены следующие этапы:

1. Определение состава нефтезагрязненных сточных вод и требований к качеству очистки;

2. Расчет гидравлических режимов работы оборудования для очистки нефтезагрязненных сточных вод с использованием математической модели;

3. Определение оптимальных условий коагуляции с применением реагентов из отходов титанового производства и сорбционной доочистки нефтезагрязненных сточных вод для достижения показателей качества очищенной воды, соответствующих требованиям ПДК рыбохозяйственных водоемов.

4. Переработка твердых нефтесодержащих отходов, образующихся при очистке нефтезагрязненных сточных вод методом газовой термической деструкции (патент RU 2495085).

#### **Основные выводы:**

1. Как показал анализ, совершенствование методов очистки нефтезагрязненных сточных для предотвращения их негативного воздействия на окружающую среду является перспективным при использовании титаносодержащих отходов горнорудной промышленности.

2. Сформирован необходимый и достаточный комплекс методов для исследования нефтезагрязненных сточных вод, включающий метод математического моделирования, аналитические, спектральные методы анализа, обеспечивающий совершенствование технологии их очистки;

3. Определены технологические условия применения реагентов из отходов титанового производства в качестве коагулянта для очистки

нефтезагрязненных сточных вод и лигниноцеллюлозных сорбентов для последующей доочистки. Кроме того, на основании лабораторных и промышленных испытаний установлена высокая эффективность очистки нефтезагрязненных сточных вод, содержащих ионы тяжелых металлов, лигниноцеллюлозными сорбентами.

4. Гидравлические расчеты работы сепаратора, выполненные с использованием математической модели, показали, что применение коагулянтов из отходов титанового производства на стадии грубого разделения водонефтяной эмульсии позволит обеспечить высокую эффективность очистки нефтезагрязненных сточных вод за счет укрупнения взвешенных частиц и глобул нефти.

5. Разработаны рекомендации по совершенствованию очистки нефтезагрязненных сточных вод с применением реагентов из отходов титанового производства и лигниноцеллюлозных сорбентов для последующей доочистки с переработкой твердых нефтезагрязненных отходов, образующихся при очистке, методом газовой термической деструкции.

#### **Основные положения диссертации опубликованы в следующих работах:**

##### ***Издания, рекомендованные высшей аттестационной комиссией:***

1. Технология экологического обезвреживания нефтегазопромышленных отходов с целью извлечения минерального сырья / И.Ю. Быков, Т.Д. Ланина, Е.С. Комиссарова // Научно-технический журнал. Инженер-нефтяник, - 2012. – №1. С.32-37.

2. Очистка нефтесодержащих вод в поле центробежных сил / Т. Д.Ланина, Н.Н.Прохоренко, Е. С. Комиссарова // Научно-технический журнал. Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море, ВНИИОЭНГ. – 2012. – №7. С.33-38.

3. Применение коагулянтов из отходов титанового производства для очистки буровых сточных вод / Т.Д. Ланина, Е.С. Селиванова, В.В. Коржаков // Научно-технический журнал. Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море, ВНИИОЭНГ. – 2013. – №11. С.19-23.

##### ***Другие издания:***

4. Способ переработки углеводородосодержащего сырья и устройство для его реализации : пат. 2495085 С1 Рос. Федерация : МКП С10G 7/02 / Третьяков В. Ф., Носов Г. А., Французова Н. А., Будков В. А., Ланина Т. Д., Комиссарова Е. С., заявитель и патентообладатель Московский гос. ун-т тонких хим. техн., Ухтинский гос. техн. ун-т. – №2010122393/04. заявл. 31.05.12, опубл. 10.10.13, Бюл. №28. – 6 с. : ил.

5. Использование природных материалов для обезвреживания нефтесодержащих шламов и рекультивации почв / Е.С.Комиссарова, Н. И. Кузнецова // Научно-практическое издание «IX научно-техническая конференция молодежи ОАО «СМН»: материалы конф., г. Ухта, 3-5 декабря

2008 г./ под ред. А. В. Полякова. – Ухта: ООО «Региональный Дом печати», 2008. – С. 39-40.

6. Обезвреживание нефтесодержащих отходов / Е.С. Селиванова // X международная молодежная научная конференция «Севергеоэкотех-2009»: материалы конференции (18-20 марта 2009 г., Ухта) в 4 ч.; ч.4. - Ухта: УГТУ, 2009. С.363-365.

7. Утилизация нефтепромышленных отходов на примере нефтегазоносной промышленности Республики Коми / Е.С. Селиванова // Молодежь и наука: реальность и будущее: Материалы IV Международной научно-практической конференции / Редкол.: О.А Мазур, Т.Н. Рябченко, А.А Шатохин: в 4 томах. – Невинномысск: НИЭУП, 2011. Том IV: Естественные и прикладные науки. – 562 с. С.67-69

8. Экологические основы обезвреживания нефтесодержащих отходов / Т.Д. Ланина, Е.С. Селиванова // Наука, образование, производство в решении экологических проблем (Экология-2011): Сборник научных статей VIII-й Международной научно-технической конференции. Том II. – Уфа: УГАТУ, 2011. С.47-53.

9. Применение титанового коагулянта для очистки сточных вод / Т.Д. Ланина, Е.С. Селиванова // Внутривузовский сборник научных трудов: материалы научно-технической конференции (17-20 апреля 2012 г.): в 3 ч.; ч. II / под ред. Н. Д. Цхадая. – Ухта: УГТУ, 2012. – с. 90-94.

10. Возможные пути решения экологических задач при транспорте нефти (на примере ОАО «СМН») / Е.С. Селиванова // XIII международная молодежная научная конференция «Севергеоэкотех-2012»: материалы конференции (21-23 марта 2012 г., Ухта) в 6 ч.; ч.6. - Ухта: УГТУ, 2013. с.140-142.

11. Применение сорбентов из отходов лесопромышленного комплекса для очистки нефтесодержащих сточных вод / Т.Д. Ланина, Е.С. Селиванова, С. Н. Донин, Е. В. Удоратина, Т. П. Щербакова // Журнал «Вода Magazin». – 2013. – №1. С.40-44.