

# ИССЛЕДОВАНИЯ **АДАПТАЦИИ** флокулянтов ЗАРУБЕЖНОГО ПРОИЗВОДСТВА для очистки **ПРОМЫШЛЕННЫХ** СТОЧНЫХ вод на **РОССИЙСКИХ** нефтеперерабатывающих **ПРЕДПРИЯТИЯХ**

**Работа посвящена очистке промышленных сточных вод и разделению нефтешламов Волгоградского нефтеперерабатывающего завода флокулянтами зарубежного производства. Сточные воды имеют различное происхождение, т.е. образованы в результате осуществления разных технологических процессов. Представлены результаты оценки эффективности очистки сточных вод, выявлены флокулянты с наилучшими показателями.**

## Введение

**М**ноголетний опыт работы авторов как в области синтеза и разработки технологии получения флокулянтов, так и в сфере их применения на очистных сооружениях (ОС) подтвердил, что только сочетание знаний физико-химических свойств флокулянтов, их эксплуатационных характеристик и характеристик обезвреживающего оборудования или сооружений позволяет подобрать эффективный реагент для конкретного вида осадка, сточной или природной воды.

**В.М. Осипов\***, доктор технических наук, заместитель главного инженера по экологической и технической безопасности, МКП ДРСУ №1, г. Волгоград

**В.Ф. Желтобрюхов**, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой Промышленная экология и безопасность жизнедеятельности, ФГБОУ ВПО Волгоградский государственный технический университет

**Н.В. Колодницкая**, кандидат технических наук, начальник отдела научных исследований ВРОНО «Экологическая академия»

Широкое использование флокулянтов при очистке питьевой воды, канализационных стоков позволит значительно интенсифицировать технологические процессы, снизить затраты, улучшить условия труда, извлечь из промышленных стоков металлы (такие как цинк, медь, ртуть и др.).

К флокулянтам относятся природные и синтетические водорастворимые органические полимеры неионного, катионного, анионного или амфотерного типа, способствующие эффективному отделению твердой фазы от жидкой. Добавка флокулянта нейтрализует заряд частиц осадка, связывая их в крупные прочные агрегаты, при этом происходит отделение коллоидно-связанной воды [1].

В зарубежной практике флокулянты используют уже более сорока пяти лет в процессе очистки сточных вод для интенсификации работы всевозможных фильтров, отстойников, механического оборудования, иловых площадок. Ведущими фирмами мира по разработке технологии получения и применения флокулянтов являются фирмы Великобритании, Японии, Германии, США, Франции и Финляндии.

В связи с тем, что более 30 % всех выпускаемых флокулянтов используется в сфере охраны окружающей среды (очистка природных, хозяйственно-бытовых и промышленных сточных вод, обработка осадков [2]), работы в области синтеза, разработки технологии получения и применения флокулянтов стали одним из главных направле-

\*Адрес для корреспонденции: osipovvm@mail.ru

ний программ по охране окружающей среды. Коагуляционные свойства флокулянтов зависят от химического состава, т.е. от наличия соотношения и расположения в макромолекуле различных функциональных групп, молекулярной массы и степени разветвленности макромолекул, величины и знака заряда. Кроме того, свойства зависят от соотношения количества макромолекул различной молекулярной массы, структурных и химических неоднородностей полимерных цепей и некоторых других труднофиксируемых факторов. Вместе с тем, все перечисленные свойства в основном определяются двумя показателями, которые задаются разработчиками — химическим составом выбранных исходных мономеров (их соотношением в случае сополимеризации), а также технологическими особенностями проведения процесса синтеза флокулянтов. Что касается возможности регулировать свойства флокулянтов, то, несмотря на ограниченное количество мономеров, пригодных для получения синтетических водорастворимых флокулянтов, возможность модификации полимеров привела к созданию большого ассортимента таких продуктов с достаточно широким

**А.В. Карпов**, начальник отдела экологии, ООО ЛУКОЙЛ-Волгограднефтепереработка

**О.А. Макаров**, кандидат технических наук, директор, филиал ЗАО Индустриальный риск

**Г.К. Лобачева**, доктор химических наук, профессор кафедры Экология и природопользование, ФГБОУ ВПО Волгоградский государственный университет

спектром эксплуатационных характеристик. С учетом этого практически каждая ведущая фирма, занимающаяся выпуском флокулянтов, представляет свой ассортимент, включающий не менее десятка марок.

Современному потребителю фирмы предлагают флокулянты в различной выпускной форме. Это гелеобразные продукты, крошки, водные растворы и эмульсии (дисперсии) в органических растворителях. Вариант выпускной формы для той или иной марки флокулянта выбирается в зависимости от химических свойств сырья, технологии получения, условий и длительности хранения продукта, расстояния при доставке продукта потребителю. Каждый вариант выпускной формы флокулянтов имеет особенности, которые следует учитывать при приготовлении рабочих растворов.

Подбор марки флокулянта для решения определенной экологической задачи обычно предполагает работу с конкретным видом осадка или сточной воды. Однако, зная состав, знак и величину заряда макромолекулы флокулянта и его молекулярную массу, можно предсказать эффективность применяемого флокулянта в той или иной области.

**Таблица 1**

**Результаты исследования эффективности очистки стоков**

Дата	Вид стоков	№пробы	Содержание н/п, мг/дм <sup>3</sup>	ХПК, мг О <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup>	Содержание взвешенных в-в, мг/дм <sup>3</sup>	Наименование флокулянтов
Нормы для очищенных стоков			Не более 25	Не более 500	Не более 20	
16.02.2011	Нейтральные стоки ПК-116/2	1	558	230	184	Исходная проба
		2	58,5	170	22	Superfloc 498
		3	63	178	25	Superfloc 498 HMB
		4	211	81	20	Superfloc 494 VP
		5	51	178	9,7	Zetag 8160
18.02.2011	Сернисто-щелочные стоки РУ 213/3-1.2.	1	9,7	1056	13	Исходная проба
		2	7,7	771	8,4	Superfloc 498
		3	6,7	974	2,2	Superfloc 498 HMB
		4	4,1	974	3,3	Superfloc 494 VP
		5	3,7	771	7	Zetag 8160
22.02.2011	Стоки ЭЛОУ (на выходе из НО-212/2-1.2.)	1	148	276	65,45	Исходная проба
		2	15	162	30,5	Superfloc 498
		3	24	195	22	Superfloc 498 HMB
		4	37	122	16	Superfloc 494 VP
		5	49	138	26	Zetag 8160
05.03.2011	Нейтральные стоки ПК-116/2	1	423	843	129	Исходная проба
		2	60	280	53,5	Superfloc 498
		3	23	173	4,6	Superfloc 498 HMB
		4	34	156	4,3	Superfloc 494 VP
		5	31	181	28	Zetag 8160

## Материалы и методы исследования

В феврале-марте 2011 г. в лабораториях Волгоградского нефтеперерабатывающего завода проведены исследования эффективности флокулянтов производства фирмы «Kemira» (Финляндия):

- для очистки сточных вод, поступающих с завода на ос;
- для разделения вновь образованных нефтешламов на ос.

Всего для исследований было представлено 3 образца флокулянтов производства вышеуказанной фирмы: Superfloc C 498, Superfloc C 498 HMB, Superfloc C 494 VP.

Для сравнения эффективности данных флокулянтов параллельно были проведены испытания с флокулянтами производства фирмы «BASF» — Zetag 8160 (для очистки сточных вод) и Zetag 8165 (для разделения вновь образованных нефтешламов), применяемыми в настоящее время на ос.

### 1. Исследования по очистке сточных вод.

Исходные сточные воды отбирались:

- нейтральные стоки — из приемной камеры ПК-116/2;
- сернисто-щелочные стоки — из резервуаров-усреднителей РУ-213/3-1.2;
- стоки электрообессоливающих установок (ЭЛОУ) — после нефтеотделителей НО-212/2-1.2.

Порядок проведения испытаний при очистке сточных вод:

1. анализ исходных сточных вод;
2. приготовление водных растворов флокулянтов с концентрацией 0,2 % масс.;
3. смешение раствора флокулянта с исходной сточной водой (интенсивное встряхивание 1-3 мин; дозировка флокулянта — 3 г/м<sup>3</sup>;
4. отстаивание испытуемых проб в течение 0,5 ч при температуре 20-25 °С.
5. исследование средней части отстоявшихся «очищенных» стоков на содержание загрязнений (содержание нефтепродукта, взвешенных веществ, ХПК).

*Результаты I а.* Эффективность очистки стоков определялась по разности содержания нефтепродукта, взвешенных веществ и ХПК до и после испытаний.

Результаты исследования эффективности очистки стоков (нейтральных, сернисто-щелочных и ЭЛОУ) приведены в *табл. 1*.

По результатам проведенного исследования из флокулянтов производства фир-

**Ключевые слова:** промышленные сточные воды, нефтепродукты, нефтешлам, флокулянт, очистка

мы «Kemira» выбраны наиболее эффективные - Superfloc 498 HMB и Superfloc 494 VP.

Используемый в настоящее время флокулянт Zetag 8160 производства фирмы «BASF», при равных условиях испытания (температура, время отстаивания, дозировка флокулянта), показал результаты по эффективности очистки стоков, сопоставимые с результатами эффективности флокулянтов Superfloc 498 HMB и Superfloc 494 VP.

### 2. Исследования по разделению нефтешламов.

Проведены исследования по разделению нефтешлама с помощью этих же флокулянтов производства фирмы «Kemira». Для сравнения эффективности работы этих образцов флокулянтов был испытан используемый на узле разделения нефтешлама ос флокулянт фирмы «BASF» — «Zetag 8165».

Исходный нефтешлам отобрали из нефтеловушки 1-й очереди.

Испытания проводили в следующей последовательности:

1. анализ исходной пробы нефтешлама;
2. приготовление водных растворов флокулянтов с концентрацией 0,2 % масс.;
3. смешение раствора флокулянта с нефтешламом (подогретым до 60±5 °С) при дозировке флокулянта в количестве 0,25 кг/т, интенсивное перемешивание смеси;
4. отстаивание полученной смеси в течение 24 ч;
5. исследование нефтяной фазы по ТУ 0256-009-00148599-01.

*Результаты I б.* Определены основные показатели качества, предусмотренные техническими условиями. Полученные результаты представлены в *табл. 2*.

## Результаты и их обсуждение

По результатам проведенного исследования из флокулянтов производства фирмы «Kemira» выбраны наиболее эффективные - Superfloc 498 HMB и Superfloc 494 VP.

Используемый в настоящее время флокулянт Zetag 8165 производства фирмы «BASF», при равных условиях испытания (температура, время отстаивания, дозировка флокулянта), показал результаты по эффективности разделения нефтешламов, сопоставимые с результатами эффективности флокулянтов Superfloc 498 HMB и Superfloc 494 VP.

Таблица 2

Дата	№пробы	Содержание нефтепродукта, % масс.	Содержание воды, % мас.	Содержание взвешенных в-в, % масс.	Наименование флокулянтов
17.02.2011	16	25,2	67,2	7,6	Исходная проба
	17	33,5	62,5	4	Superfloc 498
	18	39,2	54,5	6,3	Superfloc 498 HMB
	19	43,9	50	6,1	Superfloc 494 VP
	20	31,2	64	4,8	Zetag 8165

## Часть II

### Материалы и методы исследования

**В** настоящее время на ос ООО «ЛУ-КОЙЛ-Волгограднефтепереработка» производятся пусконаладочные работы и ввод в эксплуатацию установок по очистке стоков [3].

Эксплуатация установки очистки стоков ЭЛОУ показала, что с использованием неорганического коагулянта Аква-Аурат 30 и полиакриламидного катионного флокулянта Zetag 8160 не удается достичь требуемой степени очистки стоков. На выходе из импеллерных флотаторов по системе ЭЛОУ наблюдается вынос взвешенных веществ и повышенное содержание нефтепродуктов.

Цель проводимых исследований состояла в осуществлении проверки работоспособности флокулянтов Zetag 8160, Zetag 8180, 8165, 8185 и подбора доз неорганического коагулянта, а также в проведении обследования процесса очистки стоков.

Необходимо отметить, что лабораторные испытания флокулянтов проводились на горячих стоках ЭЛОУ, температура стоков была максимально приближена к температуре стоков в импеллерных флотаторах. Для очистки стоков ЭЛОУ тестировались флокулянты Zetag 8180, 8165, 8185 и 8160. Лучшие результаты показал флокулянт Zetag 8160.

В первый лабораторный стакан помещались стоки ЭЛОУ, отобранные после напорного нефтеотделителя в количестве 100 мл. Затем в стоки добавлялся рабочий раствор коагулянта Аква-Аурат 30 (3,2 % по  $Al_2O_3$ ) в объеме 0,01 мл и производилось быстрое перемешивание в течении 5 с и последующее отстаивание в течение 60 с. Затем в стоки добавлялся органический флокулянт Zetag 8160 в виде 0,1 % раствора в объеме 0,3 мл на 100 мл стоков и производилось быстрое перемешивание в течении 5 с и последующее отстаивание в течение 60 с.

Во второй лабораторный стакан помещались стоки ЭЛОУ, отобранные после напорного нефтеотделителя в количестве 100 мл. Затем в стоки одновременно добавлялся рабочий раствор коагулянта Аква-Аурат 30 (3,2 % по  $Al_2O_3$ ) в объеме 0,01 мл и флокулянт Zetag 8160 в виде 0,1 % раствора в объеме 0,3 мл на 100 мл стоков и производилось быстрое перемешивание (5 с) и отстаивание (60 с).

На рис. 1 приведены визуальные данные по очистке стоков ЭЛОУ композицией реагентов Аква-Аурат 30+флокулянт Zetag 8160.

Для очистки стоков I и II коллекторов тестировались флокулянты Zetag 8180, 8165, 8185 и 8160. Все тестируемые флокулянты Zetag показали одинаковые результаты.

В лабораторные стаканы помещались стоки I и II коллекторов в количестве 100 мл. Затем в стоки добавляли рабочий раствор коагулянта Аква-Аурат 30 (3,2 % по  $Al_2O_3$ ) в объеме 0,01 мл и производили быстрое пе-



**Рис. 1.** Очистка стоков ЭЛОУ (слева) при отдельном введении неорганического коагулянта и флокулянта (справа) при одновременном введении реагентов.

ремешивание (5 с) с последующим отстаиванием (60 с). Затем в стоки добавлялись органические флокулянты Zetag в виде 0,1 % раствора в объеме 0,1, 0,2 и 0,3 мл на 100 мл стоков и производились вышеописанные процедуры перемешивания и отстаивания.

Наилучшие результаты по прозрачности стоков и крупности флокукул были достигнуты при дозировке флокулянта 0,3 мл 0,1 % раствора на 100 мл стоков (3 г/м<sup>3</sup> по сухому флокулянту). На *рис. 2* приведены визуальные данные по очистке стоков I и II коллекторов композицией реагентов Аква-Аурат 30+флокулянт Zetag (3 г/м<sup>3</sup> по сухому флокулянту).



**Рис. 2.** Очистка стоков композицией реагентов Аква-Аурат 30+флокулянт Zetag 8180 и 8185.

## Результаты и их обсуждение

**П**ри отборе проб стоков ЭЛОУ после напорного нефтеотделителя было выявлено следующее:

- рабочий раствор (3,2 % по  $Al_2O_3$ ) неорганического коагулянта Аква-Аурат 30 вводится в одну точку вместе с органическим флокулянтом Zetag 8160;

- неорганический коагулянт в результате гидролиза не успевает сформировать крупные хлопья гидроокиси алюминия и адсорбировать на них частицы загрязняющих веществ из стоков ЭЛОУ;

- на не полностью сформированный хлопья неорганического коагулянта сразу адсорбируются молекулы флокулянта, что приводит к формированию мелких флокукул с низкой адсорбционной емкостью по отношению к загрязняющим веществам;

- мелкие флокукулы обладают низкой механической прочностью и при попадании в зоны высокой турбулентности импеллерных флотаторов разрушаются, что приводит к выносу взвешенных веществ из импеллерных флотаторов и повышенному содержанию нефтепродуктов.

## Заключение

**В** лабораториях проведены испытания по определению эффективности флокулянтов Superfloc C 498 НМВ, Superfloc C 494 VP, Superfloc C 498 производства «Kemira» (Финляндия) для очистки сточных вод, поступающих на ос, и разделения нефтешламов.

По результатам экспериментов, проведенных при равных условиях и дозировке флокулянтов 3 г/м<sup>3</sup>, наиболее эффективны-

ми для очистки стоков флокулянтами являются Superfloc 498 НМВ и Superfloc 494 VP. Используемый в настоящее время флокулянт Zetag 8160 производства фирмы «BASF», при равных условиях испытаний показал близкие результаты по эффективности очистки стоков.

По результатам экспериментов, проведенных при равных условиях и дозировке флокулянтов 0,25 кг/т, наиболее эффективными для разделения нефтешлама флокулянтами фирмы «Kemira» являются Superfloc 498 НМВ и Superfloc 494 VP. Флокулянт Zetag 8165 фирмы «BASF», при равных условиях испытаний показал результат, немногим худший по эффективности разделения нефтешламов.

Для снижения остаточной концентрации нефтепродуктов и взвешенных веществ после импеллерных флотаторов ЭЛОУ необходимо осуществлять раздельное введение неорганического коагулянта и флокулянта Zetag 8160.

Предлагается вводить неорганический коагулянт Аква-Аурат 30 перед напорными нефтеотделителями ЭЛОУ.

Необходимо оценить влияние добавки коагулянта на качество уловленного нефтепродукта в напорных нефтеотделителях ЭЛОУ, т.к. нефтепродукт после напорных нефтеотделителей поступает на повторную переработку в основные цеха завода.

В случае невозможности подачи неорганического коагулянта перед напорными нефтеотделителями ЭЛОУ из-за ухудшения

качества уловленного нефтепродукта возможно осуществление его подачи в одну из последних камер нефтеотделителя.

Для очистки стоков I и II коллекторов предлагается добавлять 0,1 л рабочего раствора коагулянта (3,2 % по  $Al_2O_3$ ) на 1 м<sup>3</sup> стоков с последующим введением 3 г на 1 м<sup>3</sup> стоков флокулянта Zetag 8160.

Особо необходимо отметить, что любое лабораторное тестирование флокулянтов подтверждает правильность выбора марки флокулянта и не отражает промышленных условий использования флокулянта с учетом гидравлических, гидродинамических, температурных и других воздействий в аппаратах и сооружениях для очистки стоков. В связи с этим рекомендуем при вводе в эксплуатацию нового технологического оборудования изменять один параметр технологического процесса при постоянстве остальных параметров. Например, снизить расход флокулянта с 3 г/м<sup>3</sup> до 2-2,5 г/м<sup>3</sup> при постоянном уровне дозирования неорганического коагулянта и в течение двух недель оценить изменения процесса очистки сточных вод.

## Литература

1. Лобачева Г.К. Синтез и применение флокулянтов для очистки промышленных стоков, содержащих СОЖ / Г.К. Лобачева, А.И. Гучанова, М.Ю. Платонов, А.А. Смирнов, О.П. Чадов, Т.Ю. Клопова, Н.Г. Киреева, Н.В. Колодницкая, И.Ж. Гучанова // Вестник Волгоградского государственного университета. Серия 10: Инновационная деятельность. 2011. №5. С. 145-148.
2. Лобачева Г.К. Состояние поверхностных и подземных вод Волгоградской области и способы их защиты от загрязнения / Г.К. Лобачева, О.Г. Смотрова, И.Ж. Гучанова, А.И. Филиппова, Н.В. Колодницкая, В.И. Сметанин // Вестник Волгоградского государственного университета. Серия 10: Инновационная деятельность. 2012. №6. С. 101-109.
3. Лобачева Г.К. Природные геохимические барьеры — факторы предотвращения химического загрязнения подземных вод / Г.К. Лобачева, В.Ф. Желтобрюхов, Н.В. Колодницкая, В.М. Осипов, А.В. Карпов, О.А. Макаров, И.А. Гучанова, А.И. Филиппова, И.А. Полозова // Вода: химия и экология. 2012. №11. С. 3-9.



V.M. Osipov, V.F. Zheltobryukhov, N.V. Kolodnitskaya,  
A.V. Karpov, O.A. Makarov, G.K. Lobacheva

## STUDY OF ADAPTATION OF FOREIGN-MADE FLOCCULENTS FOR INDUSTRIAL WASTE WATER TREATMENT IN RUSSIAN REFINERIES

This article discusses industrial waste water treatment and oil sludge separation using foreign-made flocculents in the Volgograd refinery. The waste water is formed in various technological processes. Results of performance evaluation of waste water treatment are given and optimal flocculents are detected.

**Key words:** industrial waste water, oil products, oil sludge, flocculent, treatment