

**Ю.Е. ДЕМИДОВА**, ст. препод., НТУ «ХПИ»

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ГЛУБОКОЙ ОЧИСТКИ НЕФТЕСОДЕРЖАЩИХ СТОЧНЫХ ВОД В ГИДРОДИНАМИЧЕСКОМ КАВИТАТОРЕ РОТОРНОГО ТИПА**

Исследованы основные закономерности процессов в кавитационном аппарате роторного типа. Определены параметры обеспечивающие глубокую очистку нефтесодержащих сточных вод до экологически безопасного уровня.

**Ключевые слова:** нефтесодержащие сточные воды, гидродинамический кавитатор роторного типа, кавитационная обработка.

**Введение.** Известные методы деструкции загрязнений с применением озона, анодного окисления, УФ излучения, электроимпульсный и другие требуют значительных затрат для осуществления данного процесса и не всегда эффективны. Экономические затраты на очистку условной единицы объёма стоков при использовании деструктивных методов для удаления органических веществ составляют: на кавитационную очистку – 162 у.е., УФ обработку – 261 у.е., хлорирование – 482 у.е., озонирование 1600 у.е., что безусловно свидетельствует в пользу кавитационного метода [1]. В связи с этим целесообразно изучить возможности использования для доочистки кавитационной обработки нефтесодержащих сточных вод (НСВ). Кавитационная технология может оказаться весьма эффективной для завершения процесса глубокой очистки НСВ и доведения степени очистки до норм ПДС ( $C_{\text{пдс}} < 0,1$ ), поскольку принципиально позволяет расщеплять частицы нефтепродуктов до простых веществ, в частности до воды и углекислого газа. Этим может быть обеспечен экологически безопасный уровень очистки НСВ при сбросе их в акваторию порта. В современных технологиях кавитационные аппараты широко применяются для интенсификации процессов эмульгирования, диспергирования, гомогенизации и растворения. В водоочистке они используются в основном в системах воздушно-пузырьковой флотации для интенсификации подъёма мелкодисперсных частиц сточных вод.

**Анализ основных достижений и литературы.** Работы по исследованию возможности использования кавитации для очистки стоков содержащих

© Ю.Е. Демидова, 2012

нефтепродукты немногочисленны, а сам процесс в настоящее время недостаточно изучен. По данным [2, 3] при кавитационной обработке нефтесодержащих вод, содержащих топочный мазут, остаточная концентрация составила ~ 1,2 мг/л. В [4] приведены результаты экспериментов по очистке НСВ методом напорной флотации, где диспергирование флотационных пузырьков проведено гидродинамическим кавитатором. Остаточное содержание нефтепродуктов составило 2,5 мг/л.

Возможность практического использования кавитации для очистки НСВ от нефтепродуктов изучалась в работах [5, 6, 7, 8]. Авторами показано, что кавитационные аппараты могут быть эффективными при их использовании после предварительной очистки сточных вод и невысокой начальной концентрации нефтепродуктов для доочистки. При этом могут быть использованы аппараты, в которых кавитация создаётся как за счёт гидродинамической обработки воды, так и при воздействии акустических колебаний.

**Цель исследования, постановка задачи.** Целью работы является исследование особенностей процессов при работе кавитационных аппаратов обеспечивающих возможность очистки НСВ до экологически безопасного уровня.

**Материалы и результаты исследований.** Исследования проведены на опытном образце двухкаскадного гидродинамического кавитатора роторного типа. Они являются продолжением работ автора, опубликованных в [8, 9].

В роторном кавитаторе НСВ дважды подвергаются воздействию кавитации: импульсно-акустической и гидродинамической.

Зародышами (ядрами) кавитации являются частицы эмульгированных нефтепродуктов и мельчайшие частицы воздуха или газа, находящиеся в НСВ в свободном состоянии.

Образующиеся кавитационные "каверны" (пузырьки) пульсируют, многократно сжимаясь и расширяясь с излучением сферических ударных волн. При "схлопывании" кавитационных пузырей локально интенсивно повышаются температура и давление, образуются радиальные кумулятивные струи.

Согласно теоретическим представлениям высокая температура внутри кавитационного пузырька на заключительной фазе его схлопывания приводит к термической диссоциации молекул воды с образованием радикальных продуктов разложения:





Происходит окисление углеводородов с участием гидроксильных радикалов  $\dot{OH}$  и  $\dot{HO}_2$ , которые играют роль катализаторов процесса. Конечным продуктом указанного процесса являются  $CO_2$  и  $H_2O$ .

Температура внутри кавитационного пузырька может существенно превышать температуру самовоспламенения нефтепродуктов. При поддержании указанной температуры в течение времени достаточного для прогрева и воспламенения нефтепродукта и наличия кислорода происходит его термическое окисление.

Таким образом, в процессе кавитационной деструкции эмульгированных нефтепродуктов НСВ происходит их интенсивное измельчение под действием ударных волн, кумулятивных струй и давлений и термическое окисление при воздействии высоких температур превышающих температуру самовоспламенения нефтепродуктов.

Исследования проведены на модельной НСВ, в состав которой в равных количествах входят: дизельное топливо, машинное масло, ПАВ. Начальная концентрация нефтепродуктов составляет 10,6 мг/л. В исходной НСВ наибольшее количество частиц имеет размер  $d > 4$  мкм (табл. 1).

Таблица 1 – Распределение эмульгированных частиц по размерам после (m) циклов обработки в кавитаторе обработки НСВ в кавитаторе ( $m = 1, 2, \dots, 6$ )

d, мкм \ m, цикл	1	2	3	4	5
1	0,008	0,088	0,202	0,47	0,231
2	0,114	0,288	0,542	0,143	0,028
3	0,214	0,545	0,142	0,081	0,016
4	0,651	0,276	0,046	0,023	0,007
5	0,743	0,191	0,039	0,016	0,003
6	0,823	0,133	0,033	0,011	0

После первого цикла обработки НСВ в кавитаторе ( $m = 1$ ) количество частиц большого размера (более 4 мкм) уменьшается, а частиц с размером ( $d \leq 3$  мкм) увеличивается, при незначительном изменении начальной концентрации от  $K_n = 10,6$  мг/л до  $K_n = 10,3$  мг/л (табл. 2).

Второй цикл обработки НСВ снижает долю эмульгированных частиц размером  $\sim 4$  мкм в 6 раз, а количество частиц размером  $d \sim 2$  мкм во столько

же увеличивается.

Таблица 2 – Изменение остаточной концентрации нефтепродуктов в НСВ в зависимости от количества циклов обработки в кавитаторе и начальных концентраций нефтепродуктов  $K_{н0}$ , мг/л при  $d < 4,2$  мкм

$m$ , цикл $K_{н0}$ , мг/л	1	2	3	4	5	6	7
$K_{н0}=10,6$	10,3	9,4	7,8	5,61	2,9	0,42	0,03
$K_{н0}=6,1$	5,6	4,9	3,8	2,2	0,6	0,03	0
$K_{н0}=2,7$	2,3	1,7	1	0,2	0,04	0	0
$K_{н0}=1,6$	1,3	0,8	0,16	0,03	0	0	0

Концентрация нефтепродуктов в НСВ после второго цикла обработки снизилась на 0,9 мг/л, в то время как за первый цикл обработки всего на 0,3 мг/л. Каждый последующий цикл обработки НСВ уменьшает долю крупнодисперсных частиц в НСВ и увеличивает долю мелкодисперсных частиц, одновременно увеличивая скорость изменения концентрации.

При  $K_n = 10,6$  мг/л остаточная концентрация нефтепродуктов достигает требуемых предельных значений  $K_n < 0,1$  мг/л при  $m > 6$ .

Обработка в кавитаторе НСВ с концентрацией нефтепродуктов  $K_n = (6,1; 2,7; 1,6)$  мг/л и одинаковым начальным дисперсным составом  $d \sim 4,2$  мкм. показывает, что при снижении начальной концентрации эмульгированных частиц нефтепродуктов требуемое количество циклов обработки НСВ в кавитаторе для достижения остаточных концентраций значений  $K_n < 0,1$  мг/л уменьшается от  $m = 7$  при  $K_n = 10,6$  мг/л до  $m = 6$  (5; 4) при  $K_n = 6,1$  (2,7; 1,6) мг/л соответственно. При этом скорость изменения концентрации нефтепродуктов за каждый последующий цикл обработки увеличивается. Исследования образцов НСВ с доминирующими размерами частиц  $\sim 2,8$  мкм и концентрацией  $K_n = (10,2; 6,4; 2,6; 1,4)$  мг/л показали, что уменьшение начального размера эмульгированных частиц приводит к снижению количества циклов обработки НСВ в кавитаторе, необходимых для достижения остаточной концентрации нефтепродуктов  $K_n < 0,1$  мг/л при равных начальных концентрациях. Так, при изменении размеров частиц нефтепродуктов в исходной НСВ от  $d < 4,2$  мкм до  $d < 2,8$  мкм требуемое количество циклов обработки ( $m$ ) уменьшается на 1 – 2 единицы (табл. 2, табл. 3), а значение скорости изменения концентрации нефтепродуктов за один цикл для НСВ с размером частиц  $d \sim 2,8$  мкм увеличивается.

Для очистки НСВ в кавитаторе имеющей максимальную долю эмульги-

рованных частиц ( $P \sim 0,67$ ) размером менее 1,4 мкм. при начальной концентрации 10,4 мг/л до уровня  $K_n < 0,1$  мг/л требуется 5 циклов обработки.

При  $K_n = 6,2$  мг/л – 4 цикла. При  $K_n = 2,3$  мг/л –  $m = 3$ .

При  $K_n = 1,2$  мг/л –  $m = 2$  (табл. 4). Максимальная скорость изменения остаточной концентрации достигается за 1 – 2 цикла обработки.

Таблица 3 – Изменение остаточной концентрации нефтепродуктов в НСВ в зависимости от количества циклов обработки в кавитаторе и начальных концентраций нефтепродуктов  $K_{н0}$ , мг/л при  $d < 2,8$  мкм

$K_{н0.}, \text{ мг/л}$ \ $m, \text{ цикл}$	1	2	3	4	5	6
$K_{н0}=10,2$	9,8	8,2	5,7	2,9	0,31	0,04
$K_{н0}=6,4$	5,9	4,6	2,4	0,5	0,02	0
$K_{н0}=2,6$	2,2	1,3	0,2	0,02	0	0
$K_{н0}=1,4$	0,9	0,1	0,02	0	0	0

В экспериментах с НСВ имеющими одинаковый начальный дисперсный состав но разные концентрации установлено, что образцы с меньшей начальной концентрацией ( $K_n = 6,1$  мг/л) для достижения уровня очистки ( $K_n < 0,1$  мг/л) требуют большего количества циклов обработки (~ в 2 раза) чем образцы с большей начальной концентрацией ( $K_n = 10,6$  мг/л) после достижения концентрации ( $K_n = 6,1$  мг/л) до того же уровня.

Это может быть объяснено тем, что при снижении концентрации от значения 10,6 мг/л до 6,1 мг/л происходит ~ за 4 цикла и основная доля частиц нефтепродуктов достигает размера  $d < 1,5$  мкм (табл. 1). В то время как начальный размер частиц при концентрации нефтепродуктов  $K_n = 6,1$  мг/л на кривой 2 (табл. 2) превышает 4 мкм. Аналогичное сравнение данных в строках 1 2 (табл. 4), где размеры частиц примерно равны ( $d \sim 1,5$  мкм) показывает, что количество требуемых для очистки НСВ циклов примерно одинаково.

Таблица 4 – Изменение остаточной концентрации нефтепродуктов в НСВ в зависимости от количества циклов обработки в кавитаторе и начальных концентраций нефтепродуктов  $K_{н0}$ , мг/л при  $d < 1,4$  мкм

$K_{н0.}, \text{ мг/л}$ \ $m, \text{ цикл}$	1	2	3	4	5	6
$K_{н0}=10,4$	2	5,7	2,9	0,5	0,04	0
$K_{н0}=6,2$	4,6	2,4	0,3	0,02	0	0
$K_{н0}=2,3$	1,3	0,2	0,02	0	0	0
$K_{н0}=1,2$	0,3	0,02	0	0	0	0

Таким образом, на основании проведенных экспериментов автором определены и обоснованы закономерности изменения дисперсного состава эмульгированных частиц нефтепродуктов в НСВ в процессе кавитации, влияние их размера и концентрации на количественные и качественные характеристики обработки сточных вод в кавитаторе:

- на первых этапах обработки НСВ в кавитаторе (в первых циклах) происходит в основном дробление частиц эмульсии. При этом доля частиц большого размера в НСВ снижается, доля частиц малого размера ( $\leq 1$  мкм) увеличивается;

- уменьшение размера эмульгированных частиц нефтепродуктов при равной их начальной концентрации в НСВ снижает количество циклов обработки в кавитаторе, необходимое для достижения требуемого качества очистки до уровня  $K_n < 0,1$  мг/л, в (1,5 – 2) раза;

- скорость изменения остаточной концентрации нефтепродуктов при обработке НСВ в кавитаторе увеличивается по мере уменьшения размеров частиц и достигает максимального значения, когда эмульгированные частицы имеют размеры  $\leq 1$  мкм.

Аэрация увеличивает количество кислорода в НСВ, необходимого для процесса термического окисления нефтепродуктов при кавитации. Исследование влияния аэрации НСВ на процесс очистки в кавитаторе проведено на пробах с концентрацией нефтепродуктов  $K_n = 6,4$  мг/л, в которых максимальное количество частиц ( $P \sim 0,68$ ) и имеет размеры  $\sim 2,8$  мкм.

Объем закачиваемого в кавитатор воздуха в пересчете на  $1 \text{ м}^3$  стоков изменяли в пределах  $15 \times 10^{-3} \text{ м}^3/\text{м}^3$ . Установлено, что подача воздуха в объеме до  $(9 - 12) \text{ м}^3/\text{м}^3$  стоков положительно влияет на очистку стоков в кавитаторе. При 5-ти циклах обработки НСВ и объеме закачиваемого воздуха в пределах  $(9-12) \text{ м}^3/\text{м}^3$  стоков остаточная концентрация нефтепродуктов достигает допустимых пределов ( $K_n < 0,1$  мг/л), в то время как без подачи воздуха она составляет  $\sim 1,9$  мг/л (рис. 1). Изменение объема подаваемого в кавитатор воздуха от 0 до  $9 \text{ м}^3/\text{м}^3$  стоков обеспечивает существенное снижение остаточной концентрации при 3 – 5 кратной обработке НСВ. Дальнейшее увеличение объема воздуха в НСВ (более  $12 \text{ м}^3/\text{м}^3$  стоков) снижает показатели очистки и увеличивает остаточную концентрацию нефтепродуктов. Указанное явление, согласно теоретическим представлениям, может быть объяснено пересыщением НСВ зародышами кавитации и ухудшением условий её зарождения.

Степень воздействия кавитации на обрабатываемую среду зависит от ча-

стоты вращения ротора. Влияние частоты вращения ротора кавитатора проведено на пробах НСВ с  $K_n = 6,4$  мг/л в которых максимальная  $\sim 0,68$  доля частиц имела размеры  $\sim 2,8$  мкм. Частоту вращения ротора изменяли в диапазоне (2000 – 4000) об/мин. Результаты экспериментов показали, что частота вращения ротора влияет на скорость изменения остаточной концентрации нефтепродуктов в НСВ. При увеличении частоты вращения ротора от 2000 до 4000 об/мин кратность обработки НСВ для достижения требуемого качества очистки снижается от 6 до 4 – 5. Причём, увеличение частоты вращения от 2000 до 3000 об/мин оказывает более существенное влияние, чем её изменение от 3000 до 4000 об/мин.

Остаточная концентрация  $K_n$ , мг/л

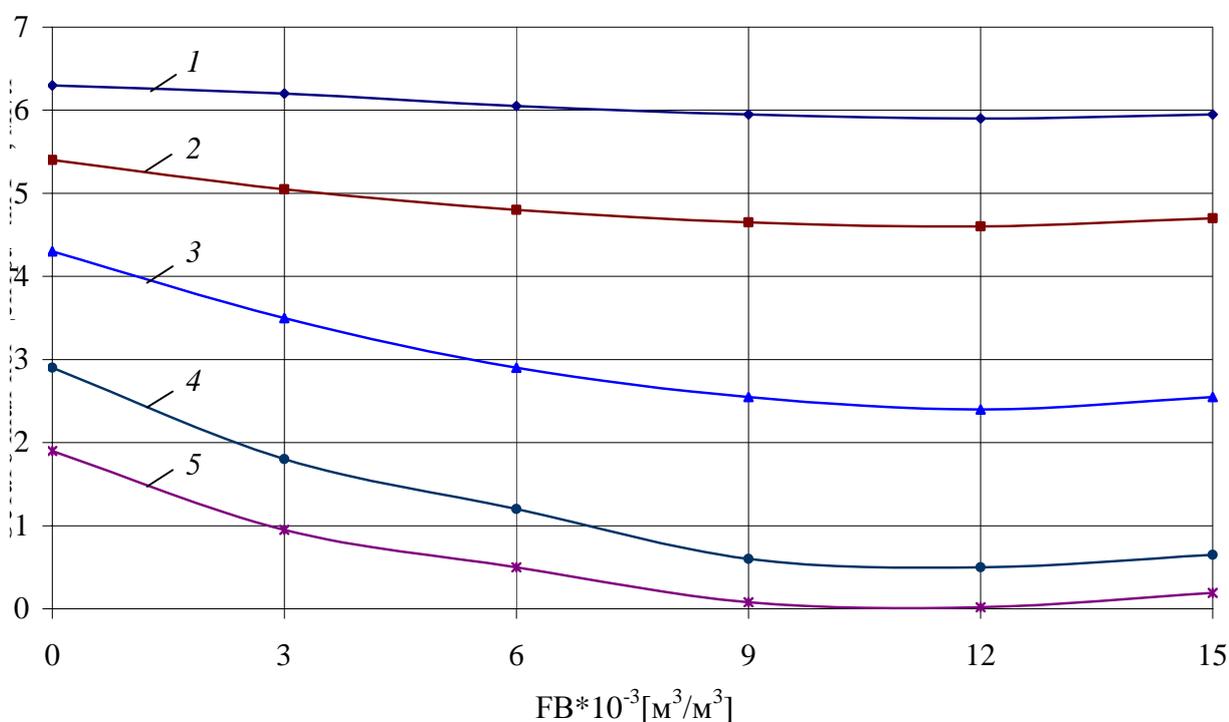


Рис. 1 – Зависимость остаточной концентрации от расхода воздуха и количества циклов обработки ( $m$ ): 1 –  $m = 1$ ; 2 –  $m = 2$ ; 3 –  $m = 3$ ; 4 –  $m = 4$ ; 5 –  $m = 5$ .

Так, при 4-х циклах обработки НСВ увеличение частоты от 2000 до 3000 об/мин снижает остаточную концентрацию нефтепродуктов  $\sim$  на 1,1 мг/л, а при изменении от 3000 до 4000 об/мин – на  $\sim 0,3$  мг/л (рис. 2), т.е. практического влияния не оказывает.

Не зависимо от частоты вращения при изменении частоты вращения в пределах 2500 – 4000 об/мин количество циклов обработки НСВ больше 4, но меньше 5. Поэтому частоту вращения ротора нецелесообразно выбирать более 3000 об/мин.

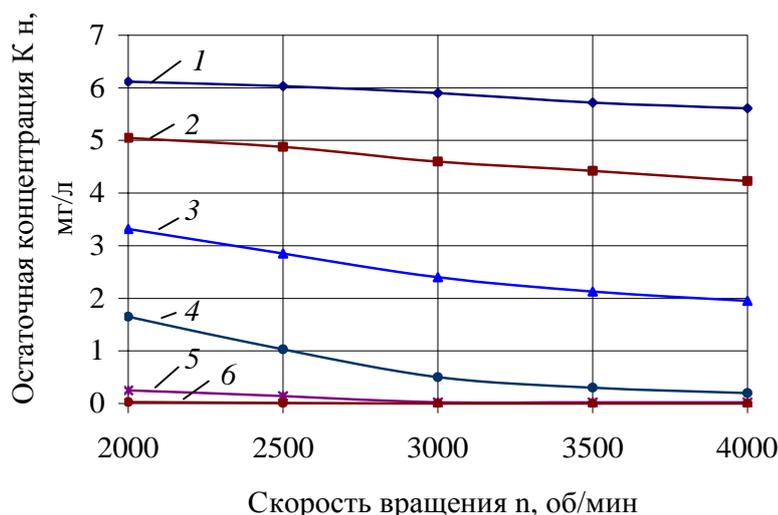


Рис. 2 – Зависимость остаточной концентрации от скорости вращения электродвигателя и количества циклов обработки (m): 1 – m = 1; 2 – m = 2; 3 – m = 3; 4 – m = 4; 5 – m = 5.

При обработке НСВ в кавитаторе установлено, что одновременно с уменьшением размеров эмульгированных частиц нефтепродуктов снижается и концентрация эмульгированной фазы. Т.е. часть частиц нефтепродуктов подвергается деструкции и выводится из НСВ. Автором изучена степень деструкции нефтепродуктов в зависимости от разных условий и определены возможности кавитационных аппаратов в обеспечении глубокой очистки НСВ. На основании экспериментальных данных установлены основные закономерности влияния на степень и качество очистки НСВ: размера частиц эмульсии; начальной концентрации нефтепродуктов в стоках; объема закачиваемого в кавитатор воздуха; угловой скорости вращения подвижного диска и кратности обработки в кавитаторе.

Измерения остаточной концентрации нефтепродуктов в НСВ показали, что после проведения глубокой очистки в гидромеханическом кавитаторе их содержание не превышает нормы сброса в акватории порта ( $C_n < 0,1$  мг/л). Таким образом, автором подтверждена возможность глубокой очистки НСВ кавитационным методом до экологически безопасного уровня.

### Выводы.

1. Частицы эмульгированных нефтепродуктов подвергаются деструктивному разрушению.

2. Скорость снижения остаточной концентрации нефтепродуктов в НСВ зависит от размера частиц эмульгированных нефтепродуктов и количества циклов обработки в кавитаторе. Увеличение количества циклов обработки

приводит к уменьшению размера частиц нефтепродуктов НСВ с одновременным увеличением скорости изменения их остаточной концентрации.

3. Предварительная аэрация НСВ в объёме  $(9 - 11) \times 10^{-3} \text{ м}^3/\text{м}^3$  стоков способствует снижению количества циклов обработки в кавитаторе для достижения требуемого качества очистки. Дальнейшее увеличение степени аэрации приводит к насыщению НСВ воздухом, ухудшению условий зарождения кавитации и снижению качества очистки при одном и том же количестве циклов обработки.

4. Изменение частоты вращения ротора кавитатора оказывает влияние на степень очистки НСВ от нефтепродуктов. Увеличение частоты вращения до  $(2500 - 3000)$  об/мин улучшает качество очистки НСВ. Дальнейшее увеличение числа оборотов двигателя до  $(3500 - 4000)$  об/мин существенного влияния на качество очистки не оказывает.

5. Количество циклов обработки в кавитаторе, необходимое для обеспечения качества очистки НСВ до уровня  $C_{\text{пдс}} < 0,1$  мг/л, зависит от начальной концентрации и размера частиц эмульгированных нефтепродуктов и составляет:

- $m=7$ , при  $K_{\text{н}}=10,6$  мг/л,  $d \sim 5$  мкм;
- $m=5$ , при  $K_{\text{н}}=10,6$  мг/л,  $d \sim 1$  мкм;
- $m=6$ , при  $K_{\text{н}}=6,1$  мг/л,  $d \sim 5$  мкм;
- $m=4$ , при  $K_{\text{н}}=6,1$  мг/л,  $d \sim 1$  мкм;
- $m=3$ , при  $K_{\text{н}}=1,2$  мг/л,  $d \sim 5$  мкм;
- $m=2$ , при  $K_{\text{н}}=1,2$  мг/л,  $d \sim 1$  мкм.

**Список літератури:** 1. Промтов М.А. Кавитационное обеззараживание и пастеризация жидкостей / М.А. Промтов // Вестник ТГТУ. – 2011. – Т. 17, № 1. – С. 83 – 88. 2. Зубрилов С. П. Очистка органично-металлосодержащих вод на заводах передвижными установками по безреагентным технологиям / С. П. Зубрилов. – С.-Пб.: СПГУВК. – 1993. – 79 с. 3. Баннов П.Г. Процессы переработки нефти: учебно-методическое пособие в 3 т. / П.Г. Баннов. – М.: ЦНИИТЭ Нефтохим, 2000. – Т. 1. – 2000. – 224 с. 4. Тарасенков Н. В. Повышение эффективности очистки нефтезагрязнённых сточных вод на флотационных установках / Н. В. Тарасенков, В. П. Панов // Экология и промышленность России. – 2005. – № 6. – С. 28 – 29. 5. Вітенько Т. М. Метод очищення стічних вод від нафтопродуктів / Т. М. Вітенько, І. О Карпинська // Вісн. Терноп. Держ. техн. ун-ту. – 1997. – Т. 2, № 1. – С. 76 – 81. 6. Пат. 2031851 Российская Федерация, МКН<sup>6</sup> С 02 F 1/31, 1/72. Способ очистки сточных вод от органических веществ / Архипов В.П., Камруков А.С., Овчинников П.А., Теленков И.И., Шашковский С.Г., Ялович М.С.; заявитель и патентообладатель Малое научно-производственное предприятие «Мелитта». – № 5674589/35; заявл. 29.04.93, опубл. 27.03.95, Бюл. № 15 (I ч). 7. Пат. РФ 2047566 Российская Федерация. МПК С02F1/36, В01J19/10. Способ снижения концентрации эмульгированных в воде нефтепродуктов / Зубрилов С.П., Зубрилов А.С.; заяв.

витель Ленинградский институт водного транспорта; патентообладатель *Зубрилов С.П., Зубрилов А.С.* – № 5021710/26; заявл. 27.06.91; опубл. 10.11.95, Бюл. № 23(II ч). **8. Назарян М.М.** К вопросу применения кавитации в водоподготовке / *М.М. Назарян, Ю.Е. Демидова* // Экологическая и техногенная безопасность. Охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов: XVIII (уже год.) междунар. науч.-техн. конф., 7-11 июня 2010 г.: сборник труд. – Х., 2010. – С. 182 – 186. **8. Назарян М.М.** Технология глубокой очистки нефтесодержащих сточных вод морского транспорта до экологически безопасного уровня / *М.М. Назарян, В.И. Тошинский, Ю.Е. Демидова* // Экология и промышленность. – 2012. – № 4. – С. 42 – 46.

*Надійшла до редколегії 10.02.2012*

УДК 628.00

**Исследование процессов глубокой очистки нефтесодержащих сточных вод в гидродинамическом кавитаторе роторного типа / Ю.Е. ДЕМИДОВА** // Вісник НТУ «ХП». – 2012. – № 63 (969). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 164 – 173. – Бібліогр.: 8 назв.

Досліджено основні закономірності процесів в кавітаційному апараті роторного типу. Визначені параметри, що забезпечують глибоке очищення нафтовмістних стічних вод до екологічно безпечного рівня.

**Ключові слова:** нафтовмістні стічні води, гідродинамічний кавітатор роторного типу, кавітаційна обробка.

The main mechanisms of the processes in cavitations machine rotary type. The parameters of providing a deep cleaning of oily wastewater to environmentally safe levels.

**Keywords:** oily waste water, hydrodynamic cavitator rotary, cavitation treatment.