

УДК 628.543:504.61

АНАЛИЗ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ВОДНЫХ СИСТЕМ НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИХ И НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРЕДПРИЯТИЙ

Абдрахимов Ю.Р., Шарафутдинова Г.М., Хангильдин Р.И., Хангильдина А.Р.

*Уфимский государственный нефтяной технический университет, г.Уфа
e-mail: pbot@mail.ru*

Аннотация. В статье проведен анализ химико-технологических водных систем предприятий нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. Рассмотрены их системы водоснабжения и водоотведения, системы механической, физико-химической и биологической очистки сточных вод. Показано, что на действующих предприятиях степень очистки сточных вод не достигает установленных нормативных показателей. Доказывается, что применение современной мембранной технологии в химико-технологических водных процессах дает реальную возможность перехода предприятий на замкнутые системы водообеспечения производства без сброса сточных вод в окружающую природную среду.

Ключевые слова: нефтеперерабатывающие предприятия, нефтехимические предприятия, системы водоснабжения, системы канализации, сточные воды, очистка сточных вод

Нефтеперерабатывающая и нефтехимическая промышленность являются одними из крупнейших загрязнителей окружающей среды. Предприятия данной отрасли оказывают негативное влияние на экологическую обстановку во многих регионах России, загрязняя атмосферный воздух, водные объекты, почву [1]. По объемам сброса сточных вод эти предприятия являются крупнейшими источниками загрязнения водных объектов.

В Республике Башкортостан на долю предприятий топливно-энергетического, нефтехимического и химического комплексов приходится 50 % от общего объема сброса сточных вод в поверхностные водные объекты по республике. Свыше 89 % от общей массы загрязняющих веществ, поступающих в водоемы со сточными водами, приходится на долю предприятий химической и нефтехимической отраслей.

Эффективная и качественная очистка сточных вод является необходимым условием сохранения чистоты водных объектов. Однако на существующих очистных сооружениях не всегда удается достичь необходимого качества очистки.

Основными причинами неэффективной работы очистных сооружений являются:

- несоответствие технологии очистки составу сточных вод;
- отсутствие или недостаточность локальной очистки;
- неудовлетворительная эксплуатация очистных сооружений;

- физический износ оборудования;
- применение устаревших технологий очистки сточных вод.

Со сточными водами нефтеперерабатывающих и нефтехимических предприятий поступают в поверхностные водные объекты нефтепродукты, взвешенные вещества, соли, органические соединения, фенолы, аммонийный азот и другие загрязняющие вещества. В табл. 1 представлены усредненные данные по загрязнению сточных вод нескольких нефтеперерабатывающих заводов (НПЗ) [2].

Таблица 1. Усредненные данные по загрязнению сточных вод НПЗ

Загрязнитель сточных вод	Концентрация, мг /дм ³	
	После очистки на НПЗ	Норма для водоемов
нефтепродукты	7,9	до 0,05
фенол	1,3	до 0,01
хлориды	540	до 300
сульфаты	146	до 100
взвешенные вещества	7,9	-
ХПК	1230	до 15
БПК ₅	64	до 3
аммонийный азот	52	до 0,39

Нефтеперерабатывающие (НПП) и нефтехимические (НХП) предприятия имеют высокий уровень водопотребления. Расход воды для производственных целей зависит от технологической схемы предприятия, глубины переработки нефти и объема производства. Расход воды в системах оборотного водоснабжения для производственных процессов составляет сотни миллионов кубических метров воды в год, при этом количество свежей воды достигает 2,5 м³ и более на 1 т перерабатываемой нефти [3].

Для решения проблемы предотвращения загрязнения водных объектов и рационального их использования необходимо создавать на предприятиях ресурсосберегающие химико-технологические водные системы.

Химико - технологическая система – это совокупность аппаратов, машин и других устройств (элементов), а также материальных, энергетических и других потоков (связей) между ними, функционирующая как единое целое и предназначенная для переработки исходных веществ (сырья) в продукты [4].

На промышленных предприятиях наряду с основными видами специфического сырья, используемого для получения продукции, важнейшим видом природного сырья является вода.

Водные системы промышленных предприятий представляют собой сложные водные химико-технологические системы [5, 6].

Термин «водная химико-технологическая система предприятия» охватывает использование воды, учет ее расхода, отведение отработанной воды, ее обра-

ботку, повторное использование, сброс, защиту биосферы от вредного воздействия воды, охрану водных ресурсов [6].

Известно, что наиболее оптимальным решением проблемы защиты водных ресурсов и рационального их использования, является создание на предприятиях замкнутых водооборотных технологических циклов, позволяющих предотвратить сброс загрязненных стоков в водные объекты, и уменьшить забор свежей воды [7 - 12].

Создать замкнутые водооборотные циклы позволяют современные технологии очистки воды, в том числе высокоэффективные мембранные процессы разделения.

Химико-технологические водные системы НПП и НХП

Системы водоснабжения

На НПП и НХП используются следующие системы водоснабжения: свежей воды низкого и высокого напора; оборотного водоснабжения; очищенных стоков; противопожарного водопровода; хозяйственно-питьевого водопровода [13].

Принципиальная схема водоснабжения НПП приведена на рис. 1.

Системы производственного водоснабжения должны быть оборотными с применением максимально возможного повторного использования воды. Свежая вода подается на технологические нужды только при обосновании недопустимости применения очищенных сточных вод или невозможности использования аппаратов воздушного охлаждения.

Согласно «Ведомственным указаниям по технологическому проектированию производственного водоснабжения, канализации и очистки сточных вод предприятий нефтеперерабатывающей промышленности, ВУТП - 97» [14], на предприятиях должны предусматриваться следующие системы оборотного водоснабжения:

- первая система водоснабжения – для аппаратов, охлаждающих или конденсирующих продукты, которые при нормальном или аварийном состоянии при атмосферном давлении находятся в жидком состоянии;

- вторая система водоснабжения – для аппаратов, охлаждающих или конденсирующих продукты, которые при нормальном или аварийном состоянии при атмосферном давлении находятся в газообразном состоянии;

- вторая «а» система водоснабжения – для конденсаторов паровых турбин установок ЛК-бу и выделяется в самостоятельный оборотный цикл;

- четвертая система водоснабжения – для аппаратов, в которых возможно загрязнение охлаждающей воды парафином и жирными кислотами;

- отдельные специальные оборотные циклы для производств со специфическими веществами, которые могут загрязнять оборотную воду (серная кислота, олеум и др.), или для производств, требующих оборотную воду определенного качества.

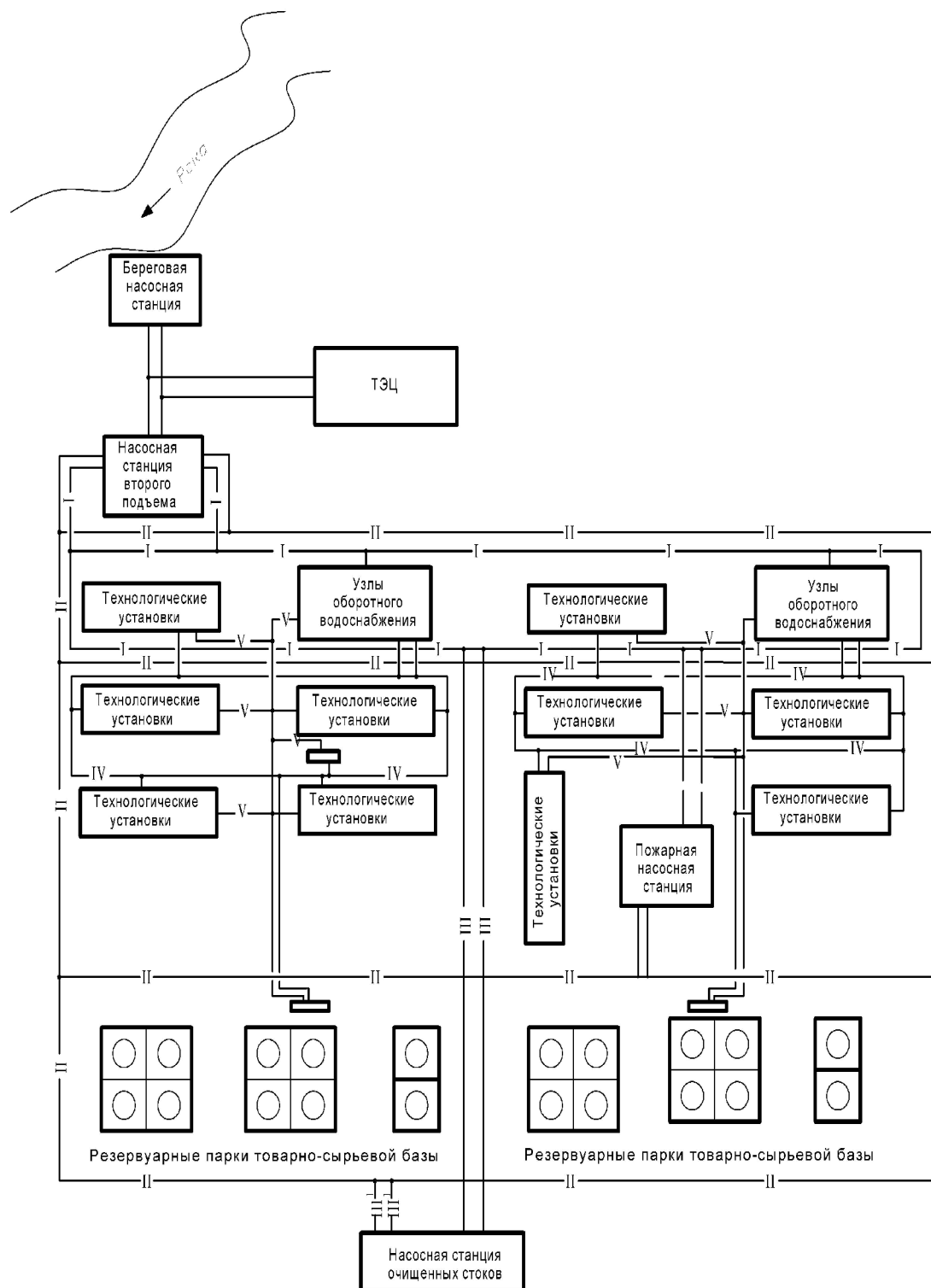


Рис. 1. Принципиальная схема водоснабжения НПП:

- I – свежая вода низкого напора;
- II – производственно-противопожарный водопровод;
- III – очищенные сточные воды низкого напора;
- III' – очищенные сточные воды низкого напора;
- IV – оборотная охлажденная вода; V – оборотная горячая вода

Третья система водоснабжения в настоящее время не используется, так как при реконструкции предприятий, барометрические конденсаторы смешения заменяются на поверхностные или используются вакуумсоздающие системы с жидкостными эжекторами.

В табл. 2 приведены показатели качества воды используемой в системах оборотного водоснабжения [14].

Таблица 2. Показатели качества подпиточной и оборотной воды

№ п/п	Показатели качества воды	подпиточной	оборотной
1	нефтепродукты, мг/л	1,5	25
2	взвешенные вещества, мг/л	15	25
3	сульфаты, мг/л	130	500
4	хлориды, мг/л	50	300
5	общее солесодержание, мг/л	500	2000
6	карбонатная жесткость, мг-экв/л	2,5	5
7	некарбонатная жесткость, мг-экв/л	3,3	15
8	БПК _{полн.} , мг O ₂ /л	10	25
9	pH	7 - 8,5	7 - 8,5

Системы водоотведения

На нефтеперерабатывающих предприятиях предусмотрены четыре системы канализации [13 - 15]:

– первая система канализации – для отведения и очистки производственно-ливневых сточных вод. Эти сточные воды после очистки используются для пополнения оборотных систем и водоснабжения отдельных потребителей предприятия.

– вторая система канализации – для отведения и очистки эмульсионных и химзагрязненных сточных вод, загрязненных нефтепродуктами, реагентами, солями и другими органическими и неорганическими веществами (стоки ЭЛОУ, сернисто-щелочные, подтоварные воды сырьевых парков, солесодержащие стоки от продувки котлов - утилизаторов и др.). После очистки стоки второй системы канализации, если их невозможно использовать в производстве, направляются на доочистку с последующим сбросом в водоемы при условии выполнения требований «Правил охраны поверхностных вод от загрязнения сточными водами».

– третья система канализации предусматривается для сбора и отведения поверхностного стока (дождевого и талого) с незастроенных территорий предприятия.

– четвертая система канализации предусматривается для отведения и очистки хозяйственно бытовых сточных вод от санитарных узлов производственных, административных и бытовых помещений.

Системы очистки сточных вод

Принципиальная схема очистных сооружений канализации нефтеперерабатывающих предприятий представлена на рис. 2 [13].

Для очистки производственных сточных вод первой и второй систем канализации используются следующие комплексы очистных сооружений [3, 13 - 16]:

- локальной очистки, входящей в состав технологических установок, для стоков, загрязненных специфическими веществами;
- раздельной механической и физико-химической очистки для сточных вод первой и второй систем канализации;
- раздельной биохимической очистки сточных вод первой и второй систем канализации;
- доочистки биохимически очищенных сточных вод;
- глубокой очистки сточных вод, сбрасываемых в водоем;
- обезвоживания уловленных нефтепродуктов;
- обработки нефтешлама и избыточного активного ила.

Сточные воды третьей системы канализации направляются в пруды-накопители и после отстаивания используются для подпитки оборотных систем.

Хозяйственно-бытовые сточные воды предприятия после первичного отстаивания направляются совместно со сточными водами второй системы канализации после их физико-химической очистки на сооружения биохимической очистки.

Локальная очистка предусматривается для технологических сточных вод, направление которых в общезаводские системы канализации может привести к превышению допустимых для общезаводских очистных сооружений концентраций отдельных ингредиентов или их загрязнению специфическими веществами, затрудняющими или исключающими очистку суммарного потока.

В соответствии с нормами технологического проектирования ВУТП-97 [14] на современных НПЗ предусматриваются следующие локальные очистные сооружения: для обезвреживания сульфидсодержащих сточных вод (технологических конденсатов); для нейтрализации неорганических кислот и их соединений и щелочей; для очистки сточных вод катализаторных производств; для очистки от парафинов и жирных кислот; для очистки сточных вод от гидрорезки кокса установок замедленного коксования; для очистки сточных вод товарно-сырьевых парков; для очистки сточных вод сливно-наливных эстакад.

Очистке на общезаводских сооружениях подвергаются сточные воды первой и второй систем канализации. Очистка воды каждой системы производится раздельно на сооружениях механической, физико-химической, биологической очистки доочистки (глубокой очистки) сточных вод [14 - 16].

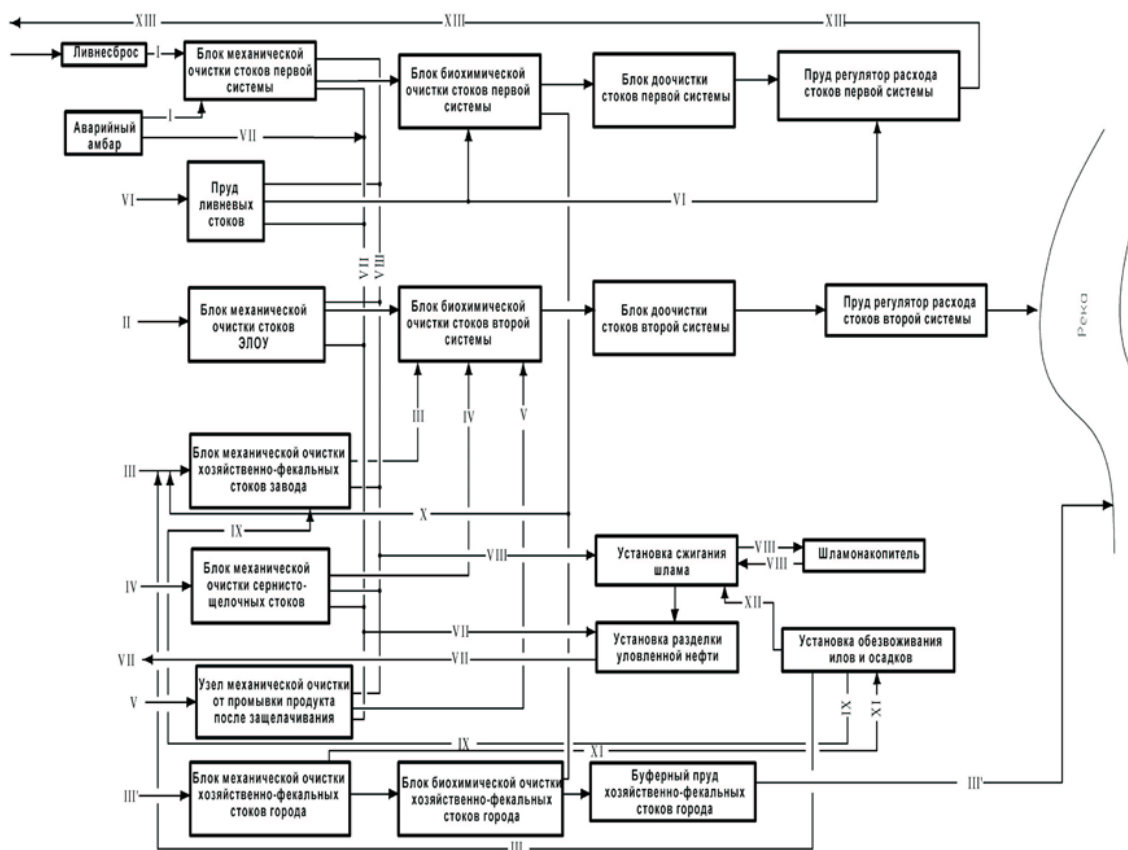


Рис. 2. Принципиальная схема очистных сооружений канализации НПП

- I – стоки первой системы (производственно-ливневые); II – стоки ЭЛОУ;
 III – хозяйственно-фекальные стоки завода; III' – хозяйственно-фекальные стоки города;
 IV – сернисто-щелочные стоки; V – стоки от промывки продуктов после защелачивания;
 VI – ливневые стоки; VII – уловленная нефть; VIII – шлам;
 IX – осадки от блока механической очистки завода; X – избыточные активные илы;
 XI – осадки от блока механической очистки города; XII – обезвоженный осадок;
 XIII – очищенные стоки первой системы

Схема очистки сточных вод I системы канализации НПП представлена на рис. 3 [3].

Сооружения механической и физико-химической очистки предназначены для первичной очистки сточных вод от нефтепродуктов, механических примесей, коллоидных органических загрязнений и частичного удаления растворенных органических соединений. В состав сооружений механической и физико-химической очистки входят следующие сооружения:

- ливнесброс – для перепуска сточных вод в аварийную емкость, при расходе их, превышающем расчетный во время дождя или в случае разрыва резервуара с нефтепродуктами;
- аварийная емкость – для приема избытка сточных вод или нефтепродуктов;

- песколовки – для задержания грубых минеральных примесей и сбора плавающих нефтепродуктов;

- гидроциклоны открытые (безнапорные) – для задержания грубых минеральных примесей;

- нефтеловушки – для улавливания основной массы нефтепродуктов и механических примесей;

- радиальные отстойники – для отделения всплывающих нефтепродуктов и осаждающихся взвесей, а также усреднения состава сточных вод и улавливания возможных залповых проскоков нефтепродуктов из нефтеловушек (в настоящее время применяются только при реконструкции действующих предприятий);

- установка реагентной напорной флотации предназначена для удаления из сточных вод тонкоэмульгированных нефтепродуктов и коллоидных частиц, а также для частичного удаления растворенных в воде органических соединений.

После механической и физико-химической очистки стоки первой и второй систем канализации направляются на отдельную биохимическую очистку.

Сточные воды первой системы канализации подвергаются одноступенчатой биохимической очистке в аэротенках.

Сточные воды второй системы канализации подвергаются одноступенчатой или двухступенчатой очистке в зависимости от загрязненности вод как отдельно, так и в смеси с бытовыми сточными водами.

Доочистка биохимически очищенных сточных вод первой и второй систем канализации производится также отдельно. Для доочистки от взвешенных веществ (выносимого активного ила) используются зернистые фильтры или напорные флотаторы. Для глубокой доочистки сточных вод используются биологические пруды, биосорберы, адсорберы.

Схема очистки сточных вод второй системы канализации НПП представлена на рис. 4.

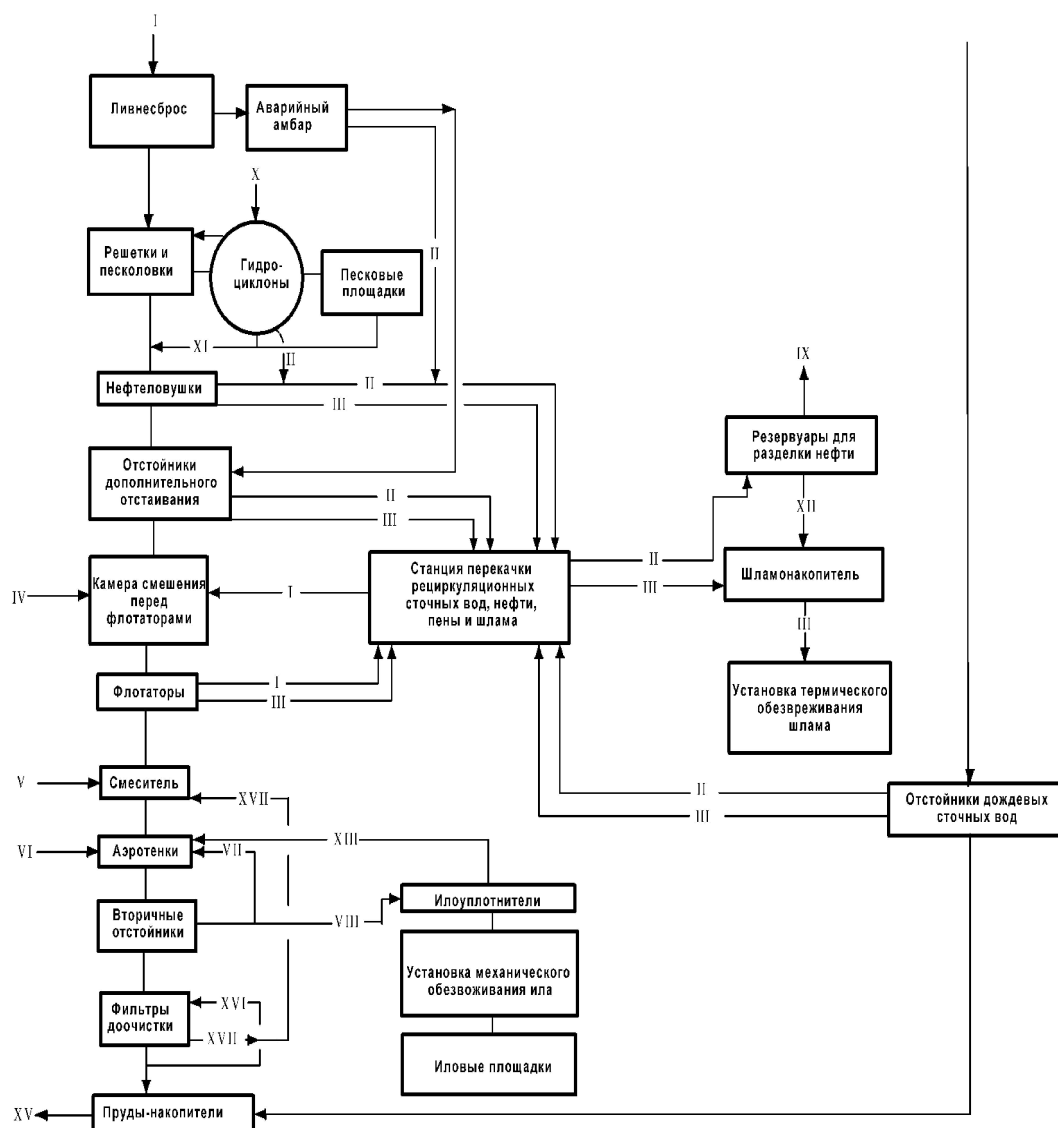


Рис. 3. Принципиальная схема очистки сточных вод I системы канализации НПП:

Трубопроводы:

- I – сточных вод первой системы канализации; II – для уловленной нефти;
- III – пены и шлама; IV – раствора реагента; V – раствора биогенных элементов;
- VI – подачи воздуха; VII – циркуляционного активного ила;
- VIII – избыточного активного ила; IX – обезвоженной нефти на НПП;
- X – воды к гидроэлеватору; XI – воды от обезвоживания песка;
- XII – воды от обезвоживания нефти; XIII – иловой воды; XIV – дождевой воды;
- XV – очищенных вод в систему оборотного водоснабжения НПП;
- XVI – воды на промывку фильтров; XVII – промывной воды

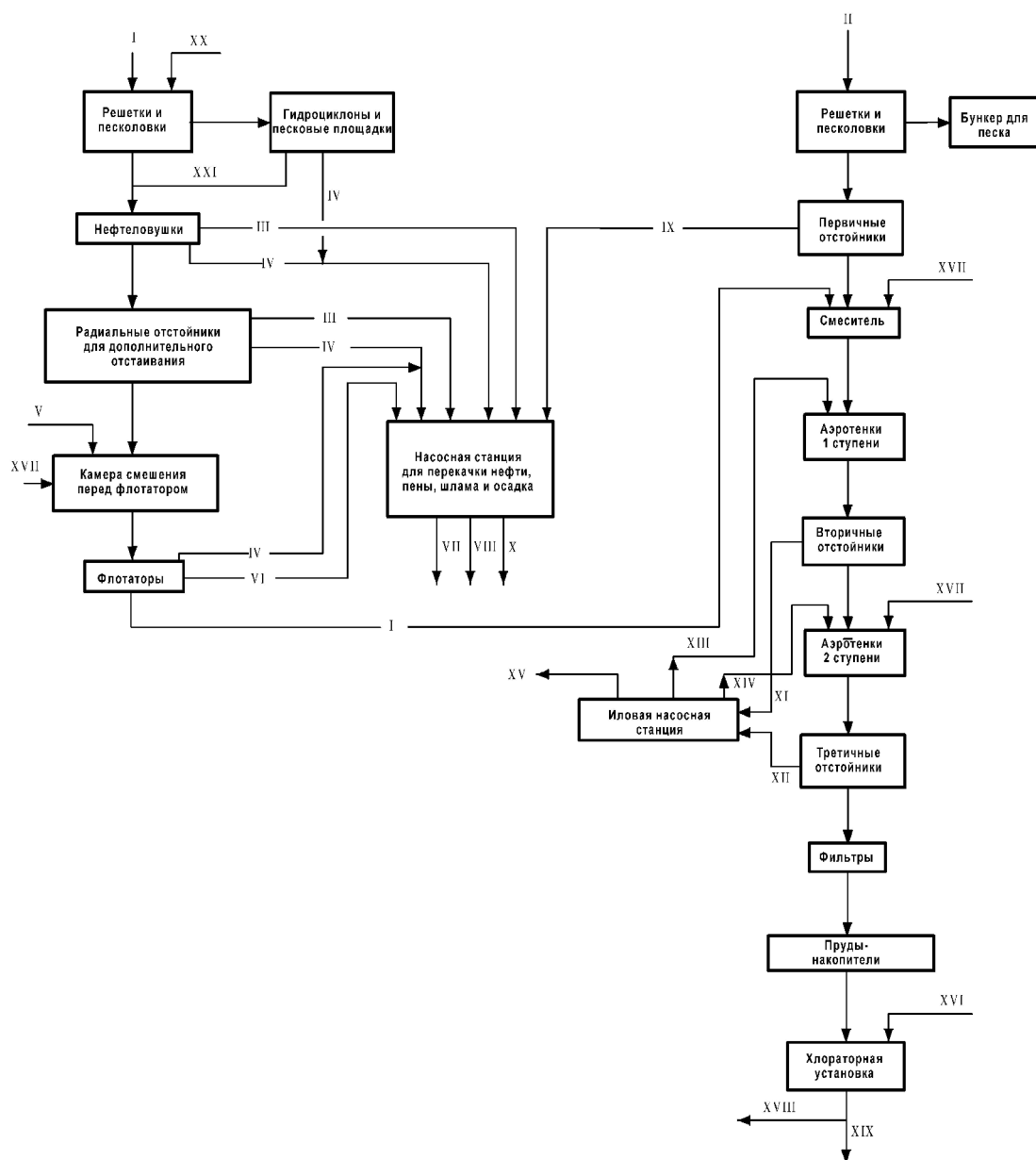


Рис. 4. Принципиальная схема очистки сточных вод II системы канализации НПП:

Трубопроводы:

- I – сточных вод второй системы канализации; II – бытовых сточных вод завода;
 III – для уловленной нефти; IV – для отвода нефтешлама; V – подачи раствора реагента;
 VI – отвода пены; VII – отвода нефти на дальнейшую обработку;
 VIII – отвода шлама на дальнейшую обработку; IX – отвода осадка;
 X – отвода осадка на обезвоживание; XI – отвода ила первой ступени;
 XII – отвода ила второй ступени; XIII, XIV – подачи возвратного ила;
 XV – отвода ила на дальнейшую обработку; XVI – подачи хлора; XVII – подачи воздуха;
 XVIII – подачи в систему оборотного водоснабжения (при условии снижения
 соленосодержания до 2000 мг/л); XIX – отведение очищенных вод в водоем;
 XX – воды к гидроэлеватору; XXI – воды от обезвоживания песка
 (сооружения для обработки уловленной нефти, шлама, осадка,
 избыточного активного ила условно не показаны)

Основные направления повышения эффективности использования воды на НПЗ

В целях создания ресурсосберегающих химико-технологических водных систем необходимо проанализировать основные направления повышения эффективности использования воды на НПЗ.

В первую очередь снижение водопотребления достигается разработкой новых технологий, характеризующихся сокращением потребляемой воды и сокращением объемов образующихся стоков или полным исключением воды из технологических операций.

Удельный расход воды значительно сокращается при замене водяного охлаждения воздушным. В настоящее время водяное охлаждение допускается лишь в тех случаях, когда по каким либо причинам воздушное охлаждение невозможно.

Существенное снижение водопотребления достигается за счет внедрения комбинированных укрупненных установок, таких как ЛК-6У, КТ-1, Г-43-107, укрупненных АВТ-6, ГФУ и других. Комбинирование процессов в одной установке позволяет в 2 - 3 раза сократить потребление оборотной воды и на 40 - 60 % количество образующихся сточных вод. Расход оборотной воды сокращается главным образом за счет ликвидации промежуточного охлаждения нефтепродуктов, а также уменьшается количество сточных вод за счет сокращения числа насосов, их укрупнения, применения сальников с торцовым уплотнением, снижения общей площади насосных станций и установок [11].

Водопотребление снижается также при замене конденсаторов смешения конденсаторами поверхностного типа. Расход охлаждающей воды при этом сокращается в 3 - 4 раза, уменьшаются газовые выбросы в атмосферу.

Снижение расхода воды можно достигнуть в узле подготовки нефти, если не только повторно использовать ее, но и применять ее рециркуляцию по ступеням установок ЭЛОУ. Это позволит сократить расход воды в 2 раза, а следовательно, сократить количество стоков этой группы. Дальнейшее снижение количества деэмульгаторов в сточных водах возможно при условии повсеместного применения высокоэффективных нефтерастворимых веществ.

Применение физической стабилизации бензинов на установках АВТ, каталитического и термического крекинга, установках замедленного коксования типа 21-10 позволяет удалить из бензинов растворенный сероводород, в результате этого бензины становятся стабильными и не требуют защелачивания. Это дает возможность ликвидировать или свести к минимуму один из наиболее загрязненных видов сточных вод – сернисто-щелочные [16] [].

Радикальным решением задачи повышения эффективности использования воды на НПЗ является создание на предприятиях замкнутых оборотных водных систем без сброса сточных вод и с забором минимального количества свежей воды из водных объектов [17].

Определяющими условиями, обеспечивающими работу нефтеперерабатывающих предприятий с минимальным сбросом или без сброса сточных вод в водоемы, являются: максимальное сокращение количества образующихся сточных вод, их разделение в зависимости от специфики загрязнений и локальная очистка, глубокая доочистка и повторное их использование [18].

В настоящее время для подпитки систем оборотного водоснабжения используются сточные воды первой системы канализации после механической, физико-химической, биологической очистки и доочистки.

Сточные воды второй системы канализации содержат значительно больше солей, чем стоки первой системы, и в настоящее время не используются для подпитки оборотных систем даже после биохимической очистки, несмотря на то, что за последние годы загрязненность стоков второй системы солями значительно снизилась (5 - 10 раз), что объясняется улучшением предварительной подготовки нефти на промыслах [16].

Для НПП со сбросом сточных вод, воды второй системы канализации подвергаются биологической очистке и глубокой доочистке, включающей биосорбцию или адсорбцию, и сбрасываются в водоемы.

Основной отличительной особенностью НПП, работающего без сброса сточных вод, является замена блока биохимической очистки второй системы канализации узлом обезвреживания соледержащих стоков.

Принципиальная схема водоснабжения и канализации НПП без сброса сточных вод в водоем приведена на рис. 5 [3].

Свежую (речную) воду применяют только для пополнения недостающего по балансу количества подпиточной воды. При дефиците свежей воды, по согласованию с органами государственного санитарного надзора, возможно использование для промышленного водоснабжения глубоководоочищенных бытовых сточных вод населенных пунктов.

Одним из важнейших условий работы завода без сброса сточных вод является сокращение объема продувки систем оборотного водоснабжения или полное прекращение продувки. При этом происходит увеличение соледержания в оборотной воде, величина которого зависит от потерь на испарение, величины капельного уноса на градирнях и соледержания подпиточной воды. При работе предприятия по обычной схеме продувка оборотных систем колеблется в основном в пределах 3 - 5 % и при капельном уносе на градирнях около 0,5 %, коэффициент концентрирования оборотной воды колеблется в пределах 1,2 - 1,5. С увеличением коэффициента концентрирования оборотной воды повышается соледержание, а, следовательно, и ее агрессивные свойства. При беспродувочной работе систем оборотного водоснабжения соледержание оборотной воды может увеличиваться до 2000 мг/л, что повышает ее коррозионную активность и накипеобразование.

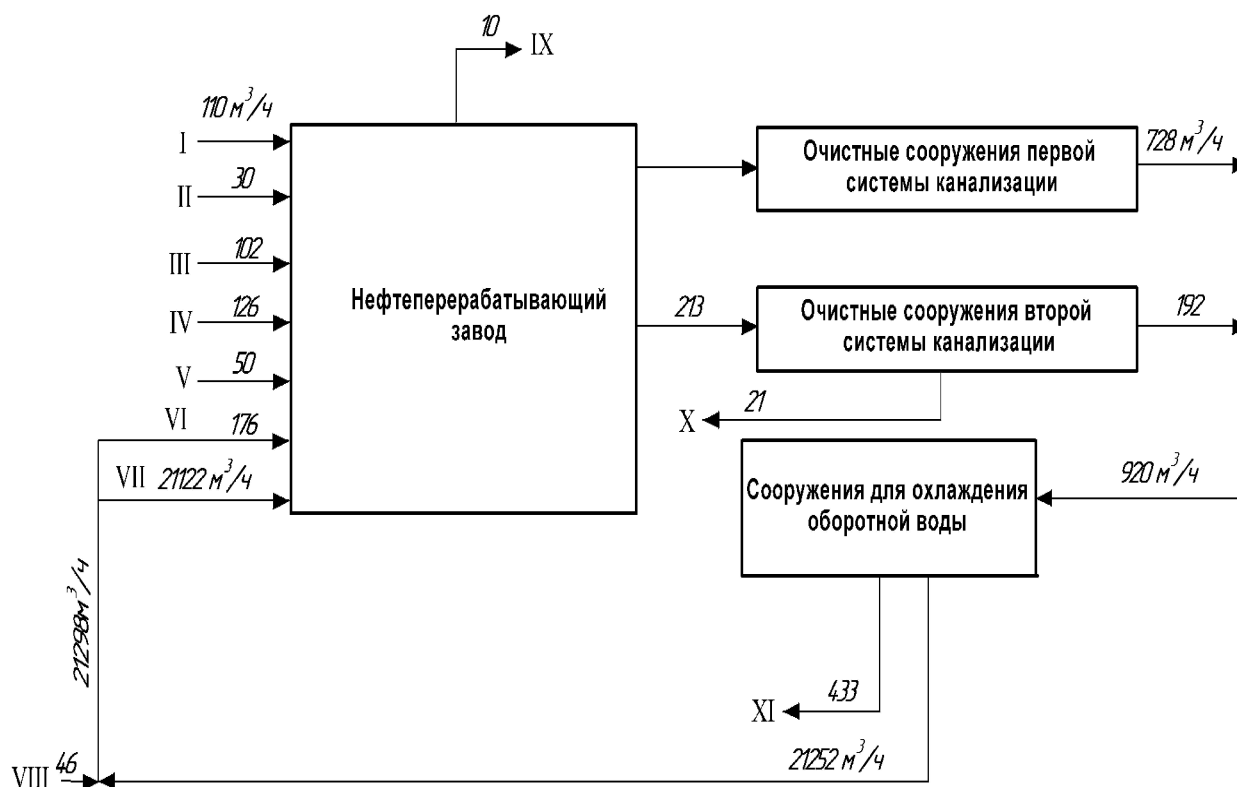


Рис. 5. Балансовая схема водоснабжения и канализации НПЗ топливного профиля без сброса сточных вод в водоем:

- I – техническая свежая вода; II – хозяйственно-питьевая вода;
 III – технологический конденсат; IV – паровой конденсат; V – вода от ТЭЦ;
 VI – вода на технологические нужды;
 VII – охлажденная вода в системе обратного водоснабжения;
 VIII – свежая подпиточная вода; IX – потери воды в процессе производства;
 X – потери воды с солями, направляемыми на использование или захоронение;
 XI – потери воды на испарение

Одной из основных задач, требующих решения при создании водных систем НПЗ без сброса сточных вод в водоем, является повышение эффективности систем очистки соледержащих и других видов сточных вод. Для решения этой задачи проведем анализ существующих систем очистки сточных вод НПЗ и путей их совершенствования.

Совершенствование систем очистки сточных вод на НПЗ и НХП

Механическая очистка сточных вод

Сооружения механической очистки предназначены для первичной очистки сточных вод от нефтепродуктов и механических примесей. Механическую очистку осуществляют в песколовках, отстойниках, гидроциклонах, центрифугах, фильтрах [14 - 16].

Песколовки применяют для задержания крупных минеральных примесей и крупнодисперсных нефтепродуктов. Для нефтеперерабатывающих предприятий, в сточных водах которых содержание взвешенных оседающих органических веществ незначительно, песколовки рассчитывают исходя из условия задержания основной массы нефтепродуктов. Согласно ВУП-97 объем песколовки принимается из расчета пятиминутного пребывания сточных вод. Песколовки оборудуются устройствами для сбора всплывающей нефти и удаления выпавшего осадка. Эффект задержания нефтепродуктов составляет до 75 %, взвешенных веществ до 20 %. На очистных сооружениях НПП применяют песколовки горизонтальные (прямоугольные) и круглые с круговым движением рабочего потока.

Нефтеловушки предназначаются для удаления основной части нефтепродуктов и мелких минеральных частиц. Остаточная концентрация загрязнений в очищенной воде после нефтеловушки составляет по нефтепродуктам 100 мг/л (эффект очистки 90 - 95 %) и взвешенным веществам 90 мг/л (эффект очистки 55 - 70 %) – для первой системы канализации и соответственно 150 мг/л (эффект очистки 90 - 95 %) и 85 мг/л (эффект очистки 45 - 65 %) – для второй системы канализации. Эффект очистки сточных вод по нефтепродуктам зависит от исходного количества, дисперсности поступающих со стоками нефтепродуктов и должен приниматься по седиментационным кривым, определяемым заводскими лабораториями или отраслевыми научно-исследовательскими институтами. Для новых заводов объем нефтеловушки принимается равным двухчасовому притоку сточных вод [14].

На очистных сооружениях НПП, как правило, применяют горизонтальные, построенные по типовому проекту нефтеловушки. Они представляют собой железобетонные отстойники, разделенные продольными перегородками на самостоятельно работающие секции. Число секций назначается в зависимости от расхода сточных вод. Нефтеловушки оборудуют поворотными трубами для сбора нефтепродуктов и скребковыми транспортерами для сгребания осадка и сгона плавающей нефти к трубам. Удаление осадка осуществляется через донные клапаны самотеком или гидроэлеваторами под напором.

Исследованиями установлено [16], что в применяемых нефтеловушках, наблюдается значительная струйность рабочего потока, когда он не распространяется равномерно в объеме сооружения, а движется компактной струей от места впуска до выхода. Это приводит к тому, что только 50 % объема нефтеловушек полезно используется. Оставшиеся 50 % заняты зонами циркуляции и мертвыми зонами, а следовательно, в процессе очистки практически не участвуют. Снижается эффективность очистки.

В последние годы для очистки нефтесодержащих сточных вод все более широкое применение находят полочные (тонкослойные) нефтеловушки [19 - 24], в которых рабочий объем разделен наклонными пластинами на отдельные зоны

отстаивания, что обеспечивает тонкослойное отстаивание. В таких отстойниках практически исключено влияние плотностных и конвекционных потоков на процесс отстаивания, а равномерное распределение рабочего потока, обеспеченное в начале сооружения, сохраняется по всей длине последнего, поэтому коэффициент использования объема может составлять 80 - 85 %. Высота отстаивания в этих сооружениях равна расстоянию (по вертикали) между пластинами и во много раз меньше высоты слоя отстаивания в обычных отстойниках, а следовательно, продолжительность процесса осветления сточной воды до требуемой степени очистки значительно меньше (35 - 40 мин). Тонкослойные многоярусные нефтеловушки имеют значительно меньшие объемы (в 4 - 6 раз) и занимают меньшие площади. Их применение позволяет отказаться от отстойников дополнительного отстаивания, так как концентрация нефтепродуктов в очищенной воде, подаваемой на физико-химическую очистку, составляет 40 - 50 мг/л. Но результаты обследования нефтеперерабатывающих заводов показывают, что концентрация нефтепродуктов может составлять 150 г/л и более. При применении полочной нефтеловушки, имеющей в 5 - 6 раз меньший объем, процесс накопления нефтепродуктов происходит очень быстро. Поэтому требуется постоянное их отведение. В противном случае нефтепродукты могут выноситься с очищенной водой. Все это требует четкой эксплуатации сооружений. Кроме того, тяжелые нефтепродукты, попадающие в нефтеловушку, прилипают к поверхности пластин в ярусах и в конечном итоге выводят ее из строя. Поэтому при эксплуатации многоярусной нефтеловушки необходимо определить период замазучивания ярусного пространства с тем, чтобы установить период между промывками блоков. Следует уделять внимание подбору материалов для пластин в блоке с низкой адгезией к тяжелым нефтепродуктам и разрабатывать меры предупреждения замазучивания блочного пространства. В связи с этим ведомственные указания ВУТП-97 рекомендуют использовать нефтеловушки с параллельными пластинами на потоках сточных вод, содержащих светлые нефтепродукты и не содержащих высоковязких нефтепродуктов (гудрон, битум и др.)

В настоящее время песколовки рекомендуется совмещать с нефтеловушками [14]. Природа загрязнений, выпадающих в осадок в песколовках и нефтеловушках, одна и та же, они отличаются только по крупности. Объединение этих двух сооружений в одно позволяет экономить производственные площади, занимаемые этими сооружениями. Для отделения песка от мелкой глинистой фракции, оседающей при более длительном отстаивании, в нефтеловушках необходимо устроить два ряда приемков по ходу движения воды. В этом случае в первом приемке будут накапливаться загрязнения большей крупности (песок), которые можно удалять из нефтеловушки независимо от удаления мелкодисперсного осадка, собирающегося во втором приемке.

Для очистки нефтесодержащих сточных вод НПП от нефтепродуктов и взвешенных частиц, в настоящее время все большее применение находят гидроциклоны, выполняющие роль песколовок и нефтеловушек [22].

Напорные гидроциклоны имеют сравнительно небольшой диаметр цилиндрической части $D = 15 - 1000$ мм, примеси в них выделяются в результате воздействия центробежных сил, которые превосходят силы тяжести в сотни и тысячи раз. Поэтому соответственно сокращается продолжительность процесса и уменьшается необходимый для очистки объем по сравнению с объемом отстойников.

Безнапорные гидроциклоны имеют диаметры $D = 2 - 12$ м, в них центробежные силы очень незначительные. Однако при вращательном движении потока создаются условия, способствующие агломерации взвесей, а следовательно более интенсивному их выделению. Кроме того, при движении потока по спирали более полно используется объем аппарата. Перечисленные преимущества позволяют выполнять открытые гидроциклоны меньшего объема по сравнению с отстойниками; они работают при больших удельных гидравлических нагрузках, что позволяет сократить площади, требуемые для размещения очистных сооружений.

При очистке нефтесодержащих сточных вод открытые гидроциклоны имеют существенные преимущества перед напорными [25]. В них достигается высокий эффект очистки от нефтепродуктов. Так как в вихревом движении воды создается увеличивающаяся к центру угловая скорость, которая способствует концентрации нефтяных частиц в центральной части аппарата. Осветленная вода отводится тонким слоем через водослив, отделенный от всплывшего слоя полупогружной перегородкой. Уловленные нефтепродукты с поверхности воды в гидроциклоне могут быть удалены через переливные воронки или лотки. Осадок, образующийся в конусной части гидроциклона, выпускается через патрубок или удаляется с помощью гидроэлеватора.

Существенным недостатком напорных гидроциклонов является их относительно большая энергоемкость и сложность удаления всплывающих веществ. Эти недостатки отсутствуют в открытых (безнапорных) гидроциклонах, работающих при сравнительно небольших входных скоростях, так что потери напора в них составляют около 0,5 м [26].

ГУП «Институт нефтехимпереработки РБ» рекомендует использовать в схеме механической очистки вод НПЗ безнапорные гидроциклоны, вместо песколовок [14, 20, 22 - 24]. Эффективность задержания нефтепродуктов и взвешенных частиц составляет соответственно 20 и 15 % масс. [22].

Для очистки воды от загрязнений, гидравлическая крупность которых 5 мм/с и более используются открытые гидроциклоны без внутренних вставок. Если требуется очистка от гидравлических загрязнений, крупность которых менее 5 мм/с, рекомендуется применять гидроциклоны с внутренними вставками

(с диафрагмой в верхней части, с диафрагмой и цилиндрической перегородкой, многоярусные гидроциклоны).

Напорные гидроциклоны рекомендуется использовать для совершенствования узла удаления и обработки крупнодисперсного осадка (песка), выгружаемого из песколовок или из первого прямка нефтеловушек при комбинировании этих сооружений. Это позволяет не только использовать отмытый от нефтепродуктов песок, но и сэкономить объем шламонакопителя, в который подается песчаная пульпа [16].

Физико-химическая очистка нефтесодержащих сточных вод

Физико-химические методы применяют для очистки нефтесодержащих сточных вод от коллоидных и растворенных загрязнений.

Известно большое число методов физико-химической очистки сточных вод от данных видов загрязнений: коагуляция, флокуляция, флотация, электрокоагуляция, электрофлотация, сорбция, озонирование, электромагнитная сепарация, жидкофазное окисление, коалесценция, ультрафильтрация и другие [25 - 59].

Наиболее часто в настоящее время на НПЗ применяются коагуляция, флокуляция, флотация и сорбционная очистка [17 - 27].

Коагуляцию в очистке сточных применяют для ускорения процесса осаждения тонкодисперсных примесей и эмульгированных веществ. При коагуляции происходит укрупнение дисперсных частиц в результате их взаимодействия с коагулянтами и объединения их в агрегаты. Коагуляция наиболее эффективна для удаления из воды коллоидно-дисперсных частиц, т.е. частиц размером 1 - 100 мкм. Коагулянты в воде образуют хлопья, которые быстро оседают под действием силы тяжести. Хлопья обладают способностью улавливать коллоидные и взвешенные частицы и агрегировать их. Так как коллоидные частицы имеют слабый отрицательный заряд, а хлопья коагулянтов слабый положительный заряд, то между ними возникает взаимное притяжение. Чтобы вызвать коагуляцию коллоидных частиц, необходимо снизить величину их дзета - потенциала до критического значения добавлением ионов, имеющих положительный заряд. Таким образом, при коагуляции происходит дестабилизация коллоидных частиц вследствие нейтрализации их электрического заряда [25 - 27].

Наиболее широко в качестве коагулянта используются сульфат алюминия $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18 H_2O$, оксихлорид алюминия $Al_2(OH)_5 Cl$ и др.

Реагентная очистка сточных вод минеральными коагулянтами имеет следующие недостатки:

– сравнительно большие дозы коагулянтов (например, доза сульфата алюминия для первой системы канализации 50 мг/л, для второй системы – 100 мг/л);

– повышенное содержание ионов SO_4^{2-} и Cl^- в очищенной воде, что приводит к коррозии оборотных систем водоснабжения при повторном ее использовании;

– образование значительных объемов осадков большой влажности, трудно поддающихся обезвоживанию.

В настоящее время минеральные коагулянты заменяют высокомолекулярными флокулянтами органического и неорганического происхождения [16].

При *флокуляции* в отличие от коагуляции агрегация взвешенных частиц происходит не только при непосредственном контакте частиц, но и в результате взаимодействия молекул адсорбированного на частицах флокулянта. Флокуляцию проводят для интенсификации процесса образования хлопьев гидроксидов алюминия и железа с целью повышения скорости их осаждения. Использование флокулянтов позволяет снизить дозы коагулянтов, уменьшить продолжительность процесса коагуляции и повысить скорость осаждения образующихся хлопьев.

Для очистки сточных вод используют природные и синтетические флокулянты. В качестве природных флокулянтов используют крахмал, декстрин, эфиры, целлюлозы и др. Активный диоксид кремния ($x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$) является наиболее распространенным неорганическим флокулянтом. Из синтетических органических флокулянтов наибольшее применение в нашей стране получил полиакриламид $[-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CONH}_2]_n$, технический ПАА и гидролизированный (ГППА). При выборе состава и дозы флокулянта учитывают свойства его макромолекул и природу диспергированных частиц. Например, рекомендуемая доза ПАА для очистки сточных вод НПП составляет 0,75 - 1,5 мг/л [14].

Для проведения процессов коагуляции и флокуляции используются смесители и камеры хлопьеобразования различных конструкций, реагентное хозяйство, дозирующие устройства. Скоагулированные нефтесодержащие сточные воды НПП можно очищать в отстойных сооружениях на фильтрах (контактная коагуляция). Однако наиболее эффективным методом для данного вида сточных вод является флотация.

Метод *флотации* заключается в образовании комплексов «частицы-пузырьки», всплывании этих комплексов и удалении образовавшегося пенного слоя с поверхности обрабатываемой воды. Прилипание частицы, находящейся в жидкости, к поверхности газового пузырька возможно только тогда, когда наблюдается несмачивание или плохое смачивание частицы жидкостью. Флотационная очистка эффективна при извлечении примесей, обладающих природной гидрофобностью (нефть, нефтепродукты, жиры, синтетические моющие средства и другие). Коагуляция и флокуляция значительно интенсифицируют процесс флотации загрязнений, так как в этом случае повышается гидрофобизация частиц, увеличивается величина аэрофлокул, а следовательно, возрастают силы, поднимающие загрязнения на поверхность воды во флотокамере [32].

Наиболее широкое применение в нашей стране для очистки нефтесодержащих сточных вод нефтеперерабатывающих заводов нашел метод напорной флотации с применением реагентов.

Установки напорной флотации содержат: насос для подачи жидкости, сатуратор (напорный резервуар) для насыщения воды воздухом, устройства подачи воздуха в воду (эжектор, включенный в обратный трубопровод насоса или компрессор с подачей воздуха в сатуратор) и флотокамеру, где флотируемые загрязнения выделяются в виде пены.

Обследования флотационных установок НПП показывают, что при изменении концентрации нефтепродуктов в исходной воде первой системы в пределах 120 - 200 мг/л их содержание в очищенной воде в среднем по заводам изменяется в пределах 30 - 100 мг/л, что соответствует эффекту 50 - 60 %. Эффективность выделения нефтепродуктов из сточных вод второй канализационной системы несколько ниже 40 - 50 %. Однако имеются заводы, на которых флотацией достигается более высокий эффект задержания нефтепродуктов. Это объясняется лучшей организацией узла флотационной очистки, а в ряде случаев недогрузкой очистных сооружений. Исследования, выполняемые в лабораторных условиях, показывают, что при очистке нефтесодержащих сточных вод НПП методом флотации с коагуляцией серноокислым алюминием, можно добиться содержания нефтепродуктов в очищенной воде 15 - 25 мг/л, а с применением полиэлектролитов 10 - 15 мг/л. Это свидетельствует о том, что применяемые флотаторы не обеспечивают должный эффект очистки и что существует необходимость возможности интенсификации эксплуатируемых флотационных сооружений [16].

На многих НПП России реагентная очистка производится на импеллерных флотаторах фирмы «Беккер Хьюз» («Wemco»), но исследования проведенные НИИ ВОДГЕО показали, что применяемые зарубежные импеллерные флотаторы не обеспечивают стабильный эффект очистки. Имеются случаи, когда эти сооружения достаточно эффективны – содержание нефтепродуктов в очищенной воде не превышает 5 мг/л, но в тоже время на некоторых заводах содержание нефтепродуктов в воде после флотатора значительно выше установленных норм [21].

Электрохимические методы очистки (электрокоагуляция, электрофлотация) обладают рядом существенных преимуществ перед реагентными методами: не увеличивается минерализация сточных вод, что играет важную роль при организации оборотных систем водоснабжения; образуется меньшее количество осадка; упрощается технологическая схема очистки; отпадает необходимость в организации реагентного хозяйства; обеспечивается возможность полной автоматизации производственных установок; для размещения электрохимических очистных установок требуются небольшие производственные площади.

К основным недостаткам этих методов относятся: высокие капитальные и эксплуатационные затраты; возникновение отложений на поверхности электро-

дов; образуются взрывоопасные смеси газов, поэтому требуется устройство специальных вентиляционных систем. Однако в ряде случаев электрохимические методы успешно конкурируют с реагентными [33 - 36].

Сорбционный метод применяется для глубокой очистки воды от нефтепродуктов, находящихся в тонкоэмульгированном и растворенном состояниях.

В настоящее время для производства нефтяных сорбентов используют огромное количество материалов как органического, так и неорганического происхождения: уголь, торф, керамзит, горелые породы, перлит, силикагель, цеолиты, опилки, сапрпель, сланцы, полипропилен, полиуретан, тефлон и другие [37 - 44].

Наиболее часто для доочистки сточных вод НПЗ применяют гранулированный активный уголь. Процесс изготовления высокоактивных активированных углей весьма сложен и длителен, требует затрат большого количества энергии, топлива, материалов, использования специального оборудования и высококвалифицированного труда. Поэтому стоимость высокоактивных промышленных активированных углей достаточно высока, что вызывает необходимость их регенерации и многократного использования.

Существуют три основных метода регенерации активированных углей: химический, низкотемпературный и термический. Все эти методы дорогостоящие и энергозатратные, требуют специального оборудования. Кроме того, сорбенты вследствие пористой структуры имеют низкую механическую прочность, и потери сорбентов на истирание при промывках достигают 0,1 - 2 % за один цикл, при гидроперегрузке 0,3 - 4 %, при регенерации потери массы сорбента достигают 10 %.

Ведутся исследования по созданию новых эффективных сорбентов из отходов различных отраслей промышленности: целлюлозно-бумажной, нефтеперерабатывающей и нефтехимической. Например, сотрудниками ВНИИВОДГЕО и Пермского политехнического института предложено использовать термообработанный нефтяной кокс, являющийся отходом нефтепереработки, для сорбционной доочистки от органических загрязнений биохимически очищенных сточных вод этих же предприятий [16].

Для очистки нефтесодержащих сточных вод также используются различные виды фильтров: гидрофильные и гидрофобные фильтры, коалесцирующие фильтры, фильтры с плавающей загрузкой [36].

До настоящего времени на многих нефтеперерабатывающих предприятиях (АО «Уфанефтехим», АО НУНПЗ и др.) широкое применение находили песчаные фильтры для очистки сточных вод после узла первичного нефтеулавливания. Но в процессе многолетней эксплуатации был выявлен ряд их существенных недостатков: периодическая работа, необходимость регенерации фильтрующего слоя, кальматация песчаной загрузки, периодическая замена фильтрующего слоя,

отсутствие механизации при замене загрузки, дефицитность песчаной загрузки и увеличение количества сточных вод на 4 - 5 % за счет промывной воды [20].

В последние годы с развитием мембранных технологий значительно расширилась область применения *мембранных фильтров* [52 - 58].

Мембранная фильтрация – это разновидность фильтрации, когда фильтр представляет собой тонкую перегородку толщиной менее 0,1 мм и с высокой степенью пористости. Диапазон частиц, удаляемых путем фильтрации через полупроницаемую мембрану, достаточно широк и составляет обычно 0,0001 - 10 мкм. Роль мембраны заключается в том, что она служит избирательным барьером, пропускающим одни компоненты, находящиеся в жидкости, и удерживающим другие. Мембранная фильтрация подразделяется на микрофильтрацию, ультрафильтрацию, нанофильтрацию, обратный осмос, диализ и электродиализ [53].

Для очистки нефтесодержащих сточных вод от эмульгированных нефтепродуктов применяется ультрафильтрация [54, 58].

Преимущества ультрафильтрационного метода очистки: простота и компактность установок; высокая эффективность очистки; простота эксплуатации; возможность полной автоматизации установки; относительно невысокие энергозатраты; не используются реагенты в процессе очистки; не увеличивается солевой состав сточных вод [59].

Применение мембранных технологий в области охраны окружающей среды с каждым годом возрастает, что объясняется разработкой новых видов мембран и совершенствованием технологии их использования. Методы мембранной фильтрации являются наиболее перспективными в области очистки различных видов сточных вод.

Биохимическая очистка

Практика эксплуатации очистных сооружений НПП показала, что сточные воды, прошедшие механическую и физико-химическую очистку, содержат значительное количество растворенных и диспергированных органических загрязнений и не могут сбрасываться в водоемы или использоваться для подпитки систем оборотного водоснабжения без дополнительной более глубокой очистки. Наиболее эффективным и распространенным методом глубокой очистки сточных вод НПП от растворенных органических загрязнений является биохимический метод.

В соответствии с ВУТП-97 сточные воды первой системы канализации подвергаются одноступенчатой биохимической очистке в *аэротенках*. В случае необходимости предусматривается установка биогенной подпитки. Минимальное количество биогенных элементов принимается по соотношению БПК_{полн} : азот : фосфор = 100 : 5 : 1. Объем аэротенков определяется исходя из рекомендуемого времени аэрации и максимального (часового) расхода сточных вод без учета количества циркулирующего активного ила. Обследования сооружений биохимичес-

кой очистки первой системы канализации показало, что после вторичных отстойников периодически выносятся взвешенные вещества (иногда более 25 мг/л), поэтому рекомендуется дочищать эти воды на фильтрах, чтобы предупредить попадание в оборотную систему взвесей органического происхождения [14].

Биохимическая очистка сточных вод второй системы канализации осуществляется как отдельно, так и в смеси с бытовыми сточными водами, прошедшими предварительную механическую очистку. Для второй системы канализации применяется одноступенчатая или двухступенчатая система очистки в зависимости от загрязненности сточных вод.

Двухступенчатая схема очистки обеспечивает более глубокую степень окисления растворенных нефтепродуктов и других трудноокисляемых органических загрязнений, поэтому на действующих и проектируемых НПП для очистки сточных вод второй системы канализации применяются в основном две ступени биологических сооружений.

Недостатком схемы включающей двухступенчатые аэротенки является наличие отдельно стоящих групп отстойников после каждой ступени аэротенков. При этом каждая ступень имеет свою систему перекачки активного ила, распределения иловой смеси и отвода очищенной воды, что повышает эксплуатационные и капитальные затраты на двухступенчатую схему.

Для биохимической очистки сточных вод НПП используются различные виды аэротенков:

- аэротенки - вытеснители;
- аэротенки - смесители;
- аэротенки с рассредоточенным впуском сточных вод.

Технологический процесс в обычных аэротенках - вытеснителях не позволяет с достаточной полнотой использовать рабочий объем сооружений, кроме того, ход очистки, а, следовательно и качество очищенной воды подвержены сильным колебаниям [60].

Широко известные в практике водоочистки коридорные аэротенки с фильтросными каналами сложны в эксплуатации, отличаются громоздкостью, а строительство их требует значительных капитальных вложений и времени. Кроме того, чувствительность этого сооружения к перегрузкам резко снижает его применимость для очистки производственных сточных вод [61].

В аэротенках - смесителях и аэротенках с рассредоточенным впуском сточных вод порции поступающей сточной жидкости почти мгновенно перемешиваются со всей массой очищаемой сточной воды и активного ила, что позволяет равномерно распределять растворенный кислород и нагрузку по органическим веществам на активный ил. При данном режиме можно обеспечить очистку сточных вод с высокой концентрацией загрязнений. Недостатком данных видов аэротенков является возможность «проскока» загрязнений в очищенную воду [60].

В настоящее время на очистных сооружениях НПП как правило, применяют на первой ступени очистки аэротенки с рассредоточенным впуском сточных вод и аэротенки - смесители; на второй ступени очистки чаще всего применяют аэротенки - вытеснители.

В целях интенсификации процессов очистки сточных вод разработано большое количество сооружений биохимической очистки: аэротенки - отстойники, башенные и шахтные аэротенки, биореакторы с кипящим слоем, окситенки, анаэробные биореакторы, мембранные биореакторы и другие [60 - 63]. Одними из наиболее перспективных сооружений являются мембранные биологические реакторы.

Мембранные биологические реакторы представляют собой биореакторы с активным илом (аэробные и анаэробные), совмещенные с мембранным элементом. Мембранный элемент используется для отделения ила от очищаемой воды после завершения биологической очистки. Мембранные биологические реакторы могут быть использованы для очистки как промышленных, так и бытовых сточных вод. В таких реакторах чаще всего используются микрофильтрационные или ультрафильтрационные мембраны [59, 64 - 65].

Мембранные биологические реакторы позволяют интенсифицировать процессы биологической очистки вследствие обеспечения высокой концентрации активного ила в реакторе и соответственно высокой окислительной мощности. Концентрацию активного ила в биореакторе можно повысить до 10-12 г/л и выше.

Сочетание биологических и мембранных методов для отделения активного ила и очищенной воды позволяет создавать благоприятные условия для развития и адаптации активных илов, упрощает процесс их использования, так как наличие вспухающего ила не влияет на эффективность очистки. На процесс очистки не оказывают влияние седиментационные свойства ила.

Большим преимуществом биомембранной технологии является сокращение площадей занимаемых сооружениями биологической очистки, так как отпадает необходимость во вторичных отстойниках и фильтрах доочистки. После сепарации воды и активного ила через мембрану исключен вынос взвешенных веществ. Таким образом значительно сокращаются капитальные и эксплуатационные затраты на биологическую очистку.

Применение мембранных биореакторов в системе биологической очистки сточных вод НПП может значительно повысить ее эффективность.

Доочистка сточных вод

Основной задачей доочистки является удаление из биологически очищенных сточных вод взвешенных веществ и снижение загрязнений по БПК и ХПК перед использованием их для производственного водоснабжения и сбросом в водоем.

На большинстве нефтеперерабатывающих предприятий для доочистки сточных вод применяются *биологические пруды*. Биологические пруды устраивают с естественной или искусственной аэрацией из двух параллельных трехступенчатых секций: первая секция выполняет функцию отстойника, вторая – основного окислителя, третья – стабилизатора, в котором заканчивается биохимический процесс. Процессы самоочищения в биологических прудах протекают медленно, поэтому продолжительность пребывания сточных вод в них может превышать десять суток [66].

Существенным недостатком биологических прудов с естественной аэрацией является необходимость больших площадей, так как глубина пруда составляет 2 - 3 м. Значительное сокращение площади биологического пруда достигается при применении искусственной аэрации, которая позволяет в 2 - 2,5 раза снизить время пребывания сточной воды и повысить эффективность очистки, но все же необходимая продолжительность пребывания воды в прудах очень высока.

К недостаткам этих сооружений следует отнести низкую окислительную способность, сезонность работы, потребность в больших территориях, неуправляемость и затруднительность очистки [26].

Биологические пруды не всегда обеспечивают эффективное удаление из сточных вод остаточных загрязнений. Поэтому при повышенных требованиях к качеству воды биологически очищенные сточные воды рекомендуется подвергать фильтрованию или флотации.

Флотацию осуществляют с применением катионных флокулянтов (ВПК 402) [14].

Фильтрацию в основном производят на *крупнозернистых фильтрах* с подачей воды снизу и *каркасно-засыпных*. Для регенерации фильтров производится предварительное взрыхление загрузки воздухом, что обеспечивает разрушение грязевых отложений. Для удаления из загрузки биообрастаний необходима периодическая обработка ее хлорной водой.

Совершенствование системы обезвреживания соледержащих стоков

Количество соледержащих вод на НПП производительностью 12 млн. т/год составляет порядка 150 - 200 м³/ч или 5 - 10 % от всех сточных вод. Эти стоки состоят главным образом, из сбросов установок ЭЛОУ, сырьевых парков и частично оборотной воды. Основное количество сточных вод поступает с установок ЭЛОУ. Соледержание этих вод зависит от качества подготовки нефти на промыслах и от принятой схемы использования воды при подготовке нефти на заводах. При обычной схеме без рециркуляции вод соледержание в них колеблется в пределах 3 - 5 г/л. При повторном использовании воды второй ступени обессоливания для отмывки солей на первой ступени соледержание общего стока увеличивается в 2 раза. При введении на каждой ступени рециркуляции воды

количество сточных вод сокращается, а их солесодержание пропорционально возрастает.

В сточных водах с установок ЭЛОУ содержатся в основном хлориды 97 - 98,5 %, из них хлоридов натрия 75 - 80 % и хлоридов кальция и магния 17 - 23 %, и небольшое количество сульфатов 1,5 - 3 %. Солесодержание и минеральный состав вод второй системы канализации могут отличаться от приведенных выше показателей (снижение доли хлоридов и увеличение сульфатов).

В отечественной и зарубежной практике применяют ряд способов обессоливания минерализованной воды, как с изменением, так и без изменения агрегатного состояния: дистилляция, ионный обмен, электродиализ, обратный осмос и другие методы.

До настоящего времени на отечественных НПЗ наиболее широкое применение находят установки термического обессоливания стоков (УТОС). Используются различные схемы термического обессоливания: 1) многоступенчатое испарение и конденсация под вакуумом (метод предложен институтом ВНИИПКНефтехим); 2) адиабатическое испарение под давлением (разработки институтов БашНИИ НП, Грозгипронефтехим) [17, 16].

При термическом опреснении стоков происходит коррозия оборудования. При температуре выше 100 °С хлориды магния и кальция гидролизуются с выделением соляной кислоты, которая не только повышает растворимость карбонатов, бикарбонатов и гидроксидов, но и оказывают коррозионное воздействие на аппаратуру. В случае нарушений технологического режима возможно образование накипных отложений в теплообменниках и испарителях; кроме того, в испарителях могут накапливаться тяжелые нефтепродукты и шлам. Поэтому требуются специальные марки стали для изготовления технологического оборудования, узлы известково-содового умягчения воды и подачи промывных растворов. Все эти факторы усложняют эксплуатацию установок термического обессоливания соледержащих стоков и увеличивают затраты.

В последние годы все большее развитие получает метод обессоливания соледержащих сточных вод обратным осмосом. Этот метод позволяет исключить энергетические затраты на фазовое превращение воды. Процесс обратного осмоса не требует достижения высоких температур. Установки обратного осмоса более компактны, для их изготовления не требуются особые виды коррозионно-стойких сталей, просты и удобны в эксплуатации, так как полностью автоматизируются и требуют минимального обслуживания [67 - 69].

До настоящего времени установки обратного осмоса не находили широкого применения в промышленности, так как были малопроизводительны, но с развитием мембранных технологий сфера их применения с каждым годом расширяется.

В Израиле обратный осмос применяется для опреснения воды на крупных станциях водоподготовки (до 55 тыс. м³/сут) при этом отмечается снижение удельных энергозатрат на обессоливание воды до 0,5 кВт/м³ [70].

С 1998 года в ОАО «Концерн «Стинол» (Украина) пущена в эксплуатацию водоподготовка на базе обратноосмотической технологии производительностью 700 м³/ч. При этом была проведена эколого-экономическая оценка установки обессоливания воды обратным осмосом и было установлено, что себестоимость получения 1 м³ глубоко обессоленной воды составляет 0,64 \$. Кроме того, было определено, что себестоимость получения 1 м³ глубоко обессоленной воды методом ионного обмена составляет 1 - 1.2 \$, а методом дистилляции – 2 \$ [71].

Применяется обратный осмос для водоподготовки в теплоэнергетике, фармацевтической, пищевой, химической и других отраслях промышленности. В последние годы метод обратного осмоса находит также применение и в нефтеперерабатывающей промышленности.

На нефтеперерабатывающем предприятии в Израиле (фирма «Лудан») для деминерализации сточных вод с высоким солесодержанием используется двухступенчатая система обратного осмоса производительностью 60 м³/ч. В результате очистки получают 51 м³/ч обессоленной воды и концентрат.

В Канаде фирмой «Синджен Текнолоджиз Инк» предложена схема очистных сооружений нефтеперерабатывающего предприятия, включающая установку обратного осмоса производительностью 222 м³/ч [2].

Возможность обессоливания содесодержающих стоков ЭЛОУ обратным осмосом была изучена на Уфимском НПЗ. Сточные воды после механической и флотационной очистки направлялись на ультрафильтрационные мембраны марки УАМ-50 при рабочем давлении 1 МПа. После этого проводилось их обессоливание на обратноосмотических мембранах МГА-95 при рабочем давлении 2 МПа. Техничко-экономическое сравнение процесса термического обессоливания сточных вод с обессоливанием на пленочных обратноосмотических мембранах показало, что себестоимость обессоливания сточных вод ЭЛОУ на мембранах в 1,5 раза дешевле обессоливания термическим методом. Но в 80-х годах установки обратного осмоса были малопродуктивные и поэтому не нашли применения на НПЗ [16].

В настоящее время с развитием мембранных технологий имеется возможность применения обратноосмотических установок практически любой производительности.

По мнению многих специалистов в области экологии на сегодняшний день мембранные технологии являются одним из приоритетных направлений научно-технического процесса. Метод обратного осмоса как один из видов мембранной технологии опреснения и обессоливания воды позволяет создавать ресурсосбере-

гающие и безотходные технологические процессы и тем самым решать экологические задачи защиты водных ресурсов.

Заключение

Анализ влияния предприятий нефтеперерабатывающих и нефтехимических отраслей промышленности на окружающую среду показал, что они являются на сегодняшний день по объемам сбросов сточных вод крупнейшими источниками загрязнения водных объектов. При сбросе сточных вод в водоемы не достигается степень очистки сточных вод до установленных нормативных показателей. Причина сброса недостаточно очищенных стоков в водоемы заключается в основном в неэффективной работе существующих на предприятиях систем очистки сточных вод.

Для решения проблемы минимизации загрязнения водных объектов и рационального их использования необходимо создавать на предприятиях ресурсосберегающие химико-технологические водные системы без сбросов загрязненных стоков в водные объекты. Для этого необходимо совершенствовать производственные процессы с целью уменьшения объемов водопотребления и водоотведения и внедрять новые высокоэффективные методы очистки сточных вод на предприятиях, позволяющие создавать замкнутые водооборотные циклы. Приведенный выше подробный анализ систем водоснабжения, водоотведения и очистки сточных вод на нефтеперерабатывающих и нефтехимических предприятиях позволяет предположить, что дальнейшее совершенствование этих химико-технологических систем будет идти по пути широкого применения мембранных технологий.

Литература

1. Хайдаров Ф.Р., Хисаев Р.Н. Шайдаков В.В. и др. Экологические проблемы нефтяной промышленности. Уфа: ООО «Издательство научно-технической литературы «Монография», 2005. 190 с.
2. Абросимов А.А. Экология переработки углеводородных систем / Под ред. д-ра хим. наук, проф. М.Ю. Доломатова, д-ра техн. наук, проф. Э.Г. Теляшева. М.: Химия, 2002. 608 с.
3. Карелин Я.А., Попова И.А., Евсеева Л.А., Евсеева О.Я. Очистка сточных вод нефтеперерабатывающих заводов. М.: Стройиздат, 1982. 184 с.
4. Бесков В.С., Сафронов В.С. Общая химическая технология и основы промышленной экологии. М.: Химия, 1999. 472 с.
5. Комиссаров Ю.А., Гордеев Л.С., Нгуен Суан Нгуен. Анализ и синтез систем водообеспечения химических производств. М.: Химия, 2002. 496 с.

6. Невский А.В., Мешалкин В.П., Шарнин В.А. Анализ и синтез водных ресурсосберегающих химико - технологических систем / отв. ред. Лабутин А.Н. М.: Наука, 2004. 212 с.
7. Абдрахимов Ю.Р., Хабибуллин Р.Р., Рахматуллина А.А. Основы промышленной экологии в нефтепереработке и нефтехимии: Учебное пособие. Уфа: Изд-во УГНТУ, 1993. 138 с.
8. Беличенко Ю.П., Гордеев Л.С., Комиссаров Ю.А. Замкнутые системы водообеспечения химических производств. М.: Химия, 1996. 272 с.
9. Алферова Л.А., Нечаев А.П. Замкнутые системы водного хозяйства промышленных предприятий, комплексов и районов / Под ред. С.В. Яковлева. М.: Стройиздат, 1984. 272 с.
10. Киевский М.И., Евстратов В.Н., Ратманов А.Г. Безотходные технологические схемы химических производств. Киев: Техника, 1987. 120 с.
11. Глухова М.В., Кудинов Ю.С. Топливо-энергетический комплекс Российской Федерации и экологическая безопасность. М.: ЗАО «Издательский дом Новый век», 2003. 172 с.
12. Бухгалтер Э.Б., Голубева И.А., Лыков О.П. и др. Экология нефтегазового комплекса: Учебное пособие в 2 т. Том 1 / Под общ. ред. Владимиров А.И. и Ремизова В.В. М.: ГУП Изд-во «Нефть и газ» РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2003. 416 с.
13. Рудин М.Г., Арсеньев Г.А., Васильев А.В. Общезаводское хозяйство нефтеперерабатывающего завода. Л.: Химия, 1978. 312 с.
14. ВУТП - 97. Ведомственные указания по технологическому проектированию производственного водоснабжения, канализации и очистки сточных вод предприятий нефтеперерабатывающей промышленности. М.: Министерство топлива и энергетики РФ, 1997. 72 с.
15. Рудин М.Г., Смирнов Г.Ф. Проектирование нефтеперерабатывающих и нефтехимических заводов. Л.: Химия, 1984. 256 с.
16. Пономарев В.Г., Иоакимис Э.Г, Монгайт И.Л. Очистка сточных вод нефтеперерабатывающих заводов. М.: Химия, 1985. 256 с.
17. Костюк В.И. Бессточное нефтеперерабатывающее производство. Киев: Техника, 1979. 122 с.
18. Белов П.С., Голубева И.А., Низова С.А. Экология производства химических продуктов из углеводородов нефти и газа: Учеб. пособие для вузов. М.: Химия, 1991. 256 с.
19. Берне Ф., Кордонье Ж. Водоочистка. Очистка сточных вод нефтепереработки. Подготовка водных систем охлаждения / пер. с фран., ред. И.А. Роздин, Е.И. Хабарова. М.: Химия, 1997. 288 с.

20. Галлеев Р.Г., Сайфуллин Н.Р., Иоакимис Э.Г., Усманова Г.И. Совершенствование схемы очистки сточных вод Уфимской группы НПЗ // Башкирский химический журнал. 1996. Том 3. № 3. С. 36 - 39.

21. Пономарев В.Г., Боев В.Ф., Чучалин И.С., Порхачев В.Н., Хананов Р.Г. Новые сооружения для физико-химической очистки нефтесодержащих сточных вод // Вода и экология: Проблемы и решения. 2003. № 1. С. 38 - 42.

22. Магид А.Б., Купцов А.В. Основные внедренные разработки ГУП "Институт нефтехимпереработки РБ" по очистке сточных вод НПЗ // Мир нефтепродуктов. 2006. № 2. С. 13 - 14.

23. Магид А.Б., Купцов А.В., Расветалов В.А. Современные сооружения физико-химической очистки нефтесодержащих сточных вод // Защита от коррозии и охрана окружающей среды. 2002. № 3. С. 3 - 5.

24. Магид А.Б., Теляшев Э.Г., Купцов А.В. Природоохранные технологии, разработанные отделом экологии ГУП ИНХП, внедренные и предлагаемые к внедрению // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2007. № 2. С. 37 - 39.

25. Стахов Е.А. Очистка нефтесодержащих сточных вод предприятий хранения и транспорта нефтепродуктов. Л.: Недра, 1983. 363 с.

26. Яковлев С.В., Карелин Я.А., Ласков Ю.М., Воронов Ю.В. Очистка производственных сточных вод. М.: Стройиздат, 1979. 320 с.

27. Бараке К., Бебен Ж., Бернар Ж. Технические записки по проблемам воды: в 2 т. Том 1. Пер. с англ; под ред. Т.А. Карюхиной, И.Н. Чурбановой. М.: Стройиздат, 1983. 608 с.

28. Роев Г.А. Очистные сооружения. Охрана окружающей среды. М.: Недра, 1993. 281 с.

29. Тронов В.П., Тронов А.В. Очистка вод различных типов для использования в системе ППД. Казань: ФЭН, 2001. 557 с.

30. Генцлер Г.Л., Шарков А.М. Очистка сточных вод в нефтеперерабатывающей промышленности // Экология и промышленность России. 2004. № 10. С. 15 - 17.

31. Очистка сточных вод от минеральных масел и нефтепродуктов. Методы и сооружения. Эффективность и рамки применимости: круглый стол. Заседание второе // Вода и экология: Проблемы и решения. 2003. № 2. С. 33 - 45.

32. Ксенофонтов Б.С. Очистка воды и почвы флотацией. М.: Новые технологии, 2004. 224 с.

33. Ильин В.И., Колесников В.А., Денисова М.А. Совершенствование технологии очистки сточных вод от нефтепродуктов и ПАВ методом электрофлотации // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2006. № 5. С. 3 - 4.

34. Кульский Л.А., Гребенюк В.Д., Савлук О.С. Электрохимия в процессах очистки воды. Киев: Техника, 1987. 222 с.

35. Росляков А.Д., Бурлий В.В. Электрофлотационная технология очистки сточных вод от нефти и нефтепродуктов // Безопасность жизнедеятельности. 2006. № 12. С. 21 - 24.
36. Назаров В.Д., Гурвич Л.М., Русакович А.А. Водоснабжение в нефтедобыче: Учеб. пособие для вузов. Уфа: Виртуал, 2003. 508 с.
37. Каменщиков Ф.А., Богомольный Е.И. Нефтяные сорбенты. Москва - Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2005. 268 с.
38. Гарнопольская М.Г. Фильтрующие материалы для очистки воды от нефтепродуктов и критерии их выбора // Вода и экология: Проблемы и решения. 2005. № 3. С. 74 - 79.
39. Ягафарова Г.Г., Барахнина В.Б., Ягафаров И.Р., Сафаров А.Х. Двухступенчатая очистка сточных вод предприятий транспорта и хранения нефти и нефтепродуктов // Нефтегазовое дело. 2004. Том 2. № 1. С. 199 - 202.
URL: <http://www.ngdelo.ru/2004/199-202.pdf>
40. Темердашев З.А., Темирханов Б.А., Мусорина Т.Н., Шпигун О.А. Очистка нефтесодержащих поверхностных и сточных вод с помощью сорбентов на углеродной основе // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2006. № 9. С. 111 - 113.
41. Крылов И.О., Крылова А.В. Сорбция нефтепродуктов из водных растворов на термоактивированной шунгитовой породе // Известия Академии наук. Серия химическая. 2005. № 10. С. 2233 - 2238.
42. Собгайда Н.А., Финаенов А.И. Новые углеродные сорбенты для очистки воды от нефтепродуктов // Экология и промышленность России. 2005. № 12. С. 8 - 11.
43. Смирнов А. Д. Сорбционная очистка воды. Л.: Химия, 1982. 168 с.
44. Темердашев З.А., Мусорина Т.Н., Киселева Н.В. Исследование сорбционных свойств углеродных материалов при очистке вод от органических загрязнителей // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2007. № 3. С. 3 - 5.
45. Нечаев И.А., Потанина В.А. Комплексная очистка нефтесодержащих сточных вод // Экология производства. 2006. № 6. С. 42 - 45.
46. Шустер К., Нойберт И. Высокопроизводительная технология очистки сточных вод // Экология производства. 2007. № 2. С. 60 - 63.
47. Шульц Т. Эффективная обработка сточных вод, содержащих нефть и нефтепродукты // Нефтегазовые технологии. 2007. № 3. С. 95 - 100.
48. Мазлова Е.А., Иса Ж.Д. Практика применения очистных сооружений для нефтесодержащих сточных вод // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2007. № 1. С. 11 - 15.

49. Зубарева Г.И., Гедминас Э.Э., Сергеев С.В., Филиппева С.В. Глубокая очистка сточных вод нефтехимического производства (НХП) // Химическая промышленность. 2005. № 2. С. 95 - 96.
50. Никифорова Л.О., Похлебаева Т.Ю. Интенсификация процессов очистки сточных вод НПЗ топливного профиля // Нефть, газ и бизнес. 2005. № 8. С. 69 - 71.
51. Зубарева Г.И., Копытова Е.В., Гуринович А.В. Глубокая очистка сточных вод нефтехимического производства // Экология и промышленность России. 2007. № 3. С. 15 - 16.
52. Первов А.Г., Теличенко Л.А. Мембранные технологии очистки воды // Экология производства. 2005. № 11. С. 70 - 74.
53. Дытнерский Ю.И. Обратный осмос и ультрафильтрация. М.: Химия, 1978. 352 с.
54. Купчинская Е.В., Липунова И.Н., Мартынова Ю.Г., Редькина Г.Г. Очистка нефтесодержащих сточных вод методом ультрафильтрации // Химическая промышленность. 1992. № 1. С. 13 - 15.
55. Казарян Т.С., Рябых С.А, Симонов Г.А. и др. Очистка сточных вод промышленных предприятий с использованием мембранных технологий // Газовая промышленность. 2003. № 8. С. 79 - 81.
56. Лопатюк Ю.Ю., Мынин В.Н., Смирнов А.Д., Талалаев С.А., Терпугов Г.В. Очистка сточных вод и технологических жидкостей с использованием керамических мембран // Вода и экология: Проблемы и решения. 2005. № 4. С. 51 - 52.
57. E. Park, S.M. Barnett Разделение эмульсии масло/вода с помощью нанофильтрационной мембранной технологии // Вода и экология: Проблемы и решения. 2005. № 4. С. 53 - 64.
58. Ильин В.И. Применение баромембранной технологии для очистки сточных вод и нефтепродуктов // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2004. № 2. С. 19 - 22.
59. Колесников В.А., Меньшутина Н.В. Анализ, проектирование технологий и оборудования для очистки сточных вод. М.: ДеЛи принт, 2005. 266 с.
60. Яковлев С.В., Воронов Ю.В. Водоотведение и очистка сточных вод: учеб. для вузов. М.: АСВ, 2002. 704 с.
61. Колесников В.П., Вильсон Е.В. Современное развитие технологических процессов очистки сточных вод в комбинированных сооружениях: Под ред. В.К. Гордеева - Гаврикова. Ростов на Дону: «Юг», 2005. 212 с.
62. Хенце М., Армоэс П. Очистка сточных вод: биологические и химические процессы / пер. с англ. Т.П. Мосолова, ред. С.В. Калюжный. М.: Мир, 2004. 480 с.

63. Большаков И.А., Лысиков В.М., Ачкасов В.М. Интенсификация биохимической очистки нефтесодержащих сточных вод // Транспорт и хранение нефтепродуктов. 2004. № 10. С. 9 - 11.

64. Швецов В.Н., Морозова К.М., Киристаев А.В. Биомембранные технологии для очистки сточных вод // Экология производства. 2006. № 5. С. 69 - 72.

65. Швецов В.Н., Морозова К.М., Киристаев А.В. Преимущества биомембранных технологий для биологической очистки стоков // Экология производства. 2005. № 11. С. 76 - 80.

66. Гончарук Е.И., Гаркавый С.И., Попенко В.Н., Кравец В.В., Бойко И.И. Доочистка и обеззараживание сточных вод в биопруду с высшими водными растениями // Химия и технология воды. 2004. Том 26. № 5. С. 479 - 484.

67. Кучера Дж. Обратный осмос – важная технология очистки воды // Нефтегазовые технологии. 2007. № 3. С. 101 - 102.

68. Кременевская Е. А. Мембранная технология обессоливания воды. М.: Энергоатомиздат, 1994. 155 с.

69. Карелин Ф.Н. Обессоливание воды обратным осмосом. М.: Стройиздат, 1988. 208 с.

70. Glueckstern P. Desalination by reverse osmosis in Izrael // Euromembrane 2000: Program and abstracts of conf., Jerusalem, Sept. 24 - 27, 2000. PP. 38 - 39.

71. Поль Е.А. Эколого-экономическая оценка установки обессоливания воды методом обратного осмоса. URL:<http://masters.donntu.edu.ua/publ2002/feht/pol.pdf> (дата обращения 29.11.2011).

UDC 628.543:504.61

ANALYSIS OF CHEMISTRY TECHNOLOGICAL WATER SYSTEMS OF REFINERIES AND PETROCHEMICAL COMPANIES

Yu.R. Abdrakhimov, G.M. Sharafutdinova, R.I. Khangildin, A.R. Khangildina
Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, Russia
e-mail: pbot@mail.ru

Abstract. *In the article were analyzed technological water systems of oil refineries and petrochemical industries. Their water supply and sewerage systems, mechanical, physical, chemical and biological treatment of wastewater were considered. It was shown that degree of wastewater purification does not reach the standard set of indicators at the existing enterprises. It was proved that the use of modern membrane technology in the processes of water supply provides a real opportunity to move refineries to closed systems of water supply without the wastewater discharge into the environment.*

Keywords: *refineries, petrochemical plants, water systems, sewer systems, waste water, waste water treatment*

References

1. Khaidarov F.R., Khisaev R.N. Shaidakov V.V. et al. *Ekologicheskie problemy neftyanoi promyshlennosti (Environmental problems of the oil industry)*. Ufa, Monografiya, 2005. 190 p.
2. Abrosimov A.A. *Ekologiya pererabotki uglevodorodnykh sistem (Ecology of hydrocarbon processing systems)*. Reds.: M.Yu. Dolomatov, E.G. Telyashev. Moscow, Khimiya, 2002. 608 p.
3. Karelin Ya.A., Popova I.A., Evseeva L.A., Evseeva O.Ya. *Ochistka stochnykh vod neftepererabatyvayushchikh zavodov (Refineries wastewater treatment)*. Moscow, Stroiizdat, 1982. 184 p.
4. Beskov V.S., Safronov V.S. *Obshchaya khimicheskaya tekhnologiya i osnovy promyshlennoi ekologii (General chemical technology and fundamentals of industrial ecology)*. Moscow, Khimiya, 1999. 472 p.
5. Komissarov Yu.A., Gordeev L.S., Nguen Suan Nguen. *Analiz i sintez sistem vodoobespecheniya khimicheskikh proizvodstv (Analysis and synthesis of water supply systems in the chemical industry)*. Moscow, Khimiya, 2002. 496 p.
6. Nevskii A.V., Meshalkin V.P., Sharnin V.A. *Analiz i sintez vodnykh resurso-sberegayushchikh khimiko - tekhnologicheskikh sistem (Analysis and synthesis of water resource-saving chemical processes)*. Ed.: Labutin A.N. Moscow, Nauka, 2004. 212 p.
7. Abdrakhimov Yu.R., Khabibullin R.R., Rakhmatullina A.A. *Osnovy promyshlennoi ekologii v neftepererabotke i neftekhimii: Uchebnoe posobie (Fundamentals of industrial ecology in oil refining and petrochemistry: A textbook)*. Ufa, Ufa State Petroleum Technological University, 2008. 120 p.

mentals of industrial ecology in oil refining and petrochemical industries: textbook). Ufa, UGNTU, 1993. 138 p.

8. Belichenko Yu.P., Gordeev L.S., Komissarov Yu.A. Zamknutyie sistemy vo-doobespecheniya khimicheskikh proizvodstv (Closed - loop water supply system of chemical plants). Moscow, Khimiya, 1996. 272 p.

9. Alferova L.A., Nechaev A.P. Zamknutyie sistemy vodnogo khozyaistva promyshlennykh predpriyatii, kompleksov i raionov (Closed - loop system of water supply for industrial enterprises, complexes and districts). Ed.: S.V. Yakovlev. Moscow, Stroiizdat, 1984. 272 p.

10. Kievskii M.I., Evstratov V.N., Ratmanov A.G. Bezotkhodnye tekhnologicheskie skhemy khimicheskikh proizvodstv (Non - waste process flow diagrams for chemical industry). Kiev, Tekhnika, 1987. 120 p.

11. Glukhova M.V., Kudinov Yu.S. Toplivno-energeticheskii kompleks Rossiiskoi Federatsii i ekologicheskaya bezopasnost' (Fuel and energy complex of the Russian Federation and environmental safety). Moscow, ZAO "Izdatel'skii dom Novyi vek", 2003. 172 p.

12. Bukhgalter E.B., Golubeva I.A., Lykov O.P. et al. Ekologiya neftegazovogo kompleksa: Uchebnoe posobie v 2 t. Tom 1 (Ecology of oil and gas industry: Textbook in 2 vol. Vol. 1). Eds.: Vladimirov A.I., Remizov V.V. Moscow, «Nef't i gaz» RGU, 2003. 416 p.

13. Rudin M.G., Arsen'ev G.A., Vasil'ev A.V. Obshchezavodskoe khozyaistvo neftepererabatyvayushchego zavoda (General plant facilities in refineries) Leningrad, Khimiya, 1978. 312 p.

14. VUTP - 97. Vedomstvennye ukazaniya po tekhnologicheskomu proektirovaniyu proizvodstvennogo vodosnabzheniya, kanalizatsii i ochistki stochnykh vod predpriyatii neftepererabatyvayushchei promyshlennosti (Oil refining industry water supply, sewage, sewage treatment. Design guidelines). Moscow, Ministry of Fuel and Energy of the Russian Federation, 1997. 72 p.

15. Rudin M.G., Smirnov G.F. Proektirovanie neftepererabatyvayushchikh i nef-tekhimicheskikh zavodov (Refinery and petrochemical plant design). Leningrad, Khimiya, 1984. 256 p.

16. Ponomarev V.G., Ioakimis E.G, Mongait I.L. Ochistka stochnykh vod nef-tepererabatyvayushchikh zavodov (Refinery wastewater treatment). Moscow, Khimiya, 1985. 256 p.

17. Kostyuk V.I. Besstochnoe neftepererabatyvayushchee proizvodstvo (Closed loop refining). Kiev, Tekhnika, 1979. 122 p.

18. Belov P.S., Golubeva I.A., Nizova S.A. Ekologiya proizvodstva khimicheskikh produktov iz uglevodorodov nef'ti i gaza: Ucheb. posobie dlya vuzov (Ecology of production of chemicals from oil and gas hydrocarbons). Moscow, Khimiya, 1991. 256 p.

19. Berne F., Kordon'e Zh. Vodoochistka. Ochistka stochnykh vod neftepererabotki. Podgotovka vodnykh sistem okhlazhdeniya. Eds.: I.A. Rozdin, E.I. Khabarova. Moscow, Khimiya, 1997. 288 p. (Transl. From: François Berné, Jean Cordonnier, École nationale supérieure du pétrole et des moteurs (France), Gulf Professional Publishing, 1995, 248 p.).

20. Galleev R.G., Saifullin N.R., Ioakimis E.G., Usmanova G.I. Sovershenstvovanie skhemy ochistki stochnykh vod Ufimskoi gruppy NPZ (The Improvement of wastewater treatment scheme of the Ufa oil refineries group), *Bashkirskii khimicheskii zhurnal*, 1996, Vol. 3, Issue 3, pp. 36 - 39.

21. Ponomarev V.G., Boev V.F., Chuchalin I.S., Porkhachev V.N., Khananov R.G. Novye sooruzheniya dlya fiziko-khimicheskoi ochistki neftesoderzhashchikh stochnykh vod (New structures for physico-chemical treatment of oily waste), *Voda i ekologiya: Problemy i resheniya*, 2003. № 1. С. 38 - 42.

22. Magid A.B., Kuptsov A.V. Osnovnye vnedrennye razrabotki GUP "Institut neftekhimpererabotki RB" po ochistke stochnykh vod NPZ (The basic refinery wastewater treatment research results of GUP Institute of Petroleum Refining and Petrochemistry of the Republic of Bashkortostan), *Mir nefteproduktov. Vestnik neftyanykh kompanii - World of oil products. The Oil companies' bulletin*. 2006. Issue 2, pp. 13 - 14.

23. Magid A.B., Kuptsov A.V., Rasvetalov V.A. Sovremennye sooruzheniya fiziko-khimicheskoi ochistki neftesoderzhashchikh stochnykh vod (Modern facilities for oil-containing wastewater physico-chemical treatment), *Zashchita ot korrozii i okhrana okruzhayushchei sredy*, 2002, Issue 3, pp. 3 - 5.

24. Magid A.B., Telyashev E.G., Kuptsov A.V. Prirodookhrannye tekhnologii, razrabotannye otdelom ekologii GUP INKhP, vnedrennye i predlagaemye k vnedreniyu (Environmental technologies developed by the Department of ecology GUP INKhP, implemented and proposed for implementation), *Zashchita ot korrozii i okhrana okruzhayushchei sredy*, 2007, Issue 2, pp 37 - 39.

25. Stakhov E.A. Ochistka neftesoderzhashchikh stochnykh vod predpriyatii khraneniya i transporta nefteproduktov (The oil-containing wastewater treatment in petroleum products storage and transportation). Leningrad, Nedra, 1983. 363 p.

26. Yakovlev S.V., Karelin Ya.A., Laskov Yu.M., Voronov Yu.V. Ochistka proizvodstvennykh stochnykh vod (Industrial wastewater treatment). Moscow, Stroiizdat, 1979. 320 p.

27. Barake K., Beben Zh., Bernar Zh. Tekhnicheskie zapiski po problemam vody: v 2 t. Tom 1. (Technical notes on water problems: in 2 vol. Vol. 1. Transl. from english). Eds.: T.A. Karyukhina, I.N. Churbanova. Moscow, Stroiizdat, 1983. 608 p.

28. Roev G.A. Ochistnye sooruzheniya. Okhrana okruzhayushchei sredy (Wastewater treatment facilities. Environmental protection). Moscow, Nedra, 1993. 281 p.

29. Tronov V.P., Tronov A.V. Ochistka vod razlichnykh tipov dlya ispol'zovaniya v sisteme PPD (treatment of water of various types for use in the maintaining reservoir pressure). Kazan, Fen, 2001. 557 p.

30. Gentsler G.L., Sharkov A.M. Ochistka stochnykh vod v neftepererabatyvayushchei promyshlennosti (Wastewater treatment in oil refining), *Ekologiya i promyshlennost' Rossii*, 2004, Issue 10, pp. 15 - 17.

31. Ochistka stochnykh vod ot mineral'nykh masel i nefteproduktov. Metody i sooruzheniya. Effektivnost' i ramki primenimosti: kruglyi stol. Zasedanie vtoroe (Wastewater treatment from mineral oil and petroleum products. The methods and facilities. The effectiveness and scope of applicability: Round Table. The second meeting the second.) *Voda i ekologiya: Problemy i resheniya*, 2003, Issue 2, pp. 33 - 45.

32. Ksenofontov B.S. Ochistka vody i pochvy flotatsiei (Wastewater and soil flotation treatment). Moscow, Novye tekhnologii, 2004. 224 p.

33. Il'in V.I., Kolesnikov V.A., Denisova M.A. Sovershenstvovanie tekhnologii ochistki stochnykh vod ot nefteproduktov i PAV metodom elektroflotatsii (Improvement of process for purification of waste waters from petroleum products and surfactants by electroflotation), *Zashchita okruzhayushchei sredy v neftegazovom komplekse*, 2006, Issue 5, pp. 3 - 4.

34. Kul'skii L.A., Grebenyuk V.D., Savluk O.S. Elektrokhimiya v protsessakh ochistki vody (Electrochemistry in water purification). Kiev: Tekhnika, 1987. 222 p.

35. Roslyakov A.D., Burlii V.V. Elektroflotatsionnaya tekhnologiya ochistki stochnykh vod ot nefi i nefteproduktov (The electroflotation in wastewater treatment from oil and oil products), *Bezopasnost' zhiznedeyatel'nosti*, 2006, Issue 12, pp. 21 - 24.

36. Nazarov V.D., Gurvich L.M., Rusakovich A.A. Vodopodabzhenie v neftedobyche: Ucheb. posobie dlya vuzov (Water supply in oil production: Textbook). Ufa, Virtual, 2003. 508 p.

37. Kamenshchikov F.A., Bogomol'nyi E.I. Neftyanye sorbenty (Oil sorbents). Moskva -Izhevsk: NITs "Regulyarnaya i khaoticheskaya dinamika", 2005. 268 p.

38. Tarnopol'skaya M.G. Fil'truyushchie materialy dlya ochistki vody ot nefteproduktov i kriterii ikh vybora (Filter materials and the criteria for their selection for water purification from oil products), *Voda i ekologiya: Problemy i resheniya*. 2005, Issue 3, pp. 74 - 79.

39. Yagafarova G.G., Barakhnina V.B., Yagafarov I.R., Safarov A.Kh. Dvukhstupenchataya ochistka stochnykh vod predpriyatii transporta i khraneniya nefi i nefteproduktov (Two-stage decontamination of wastewater of oil transport and conversion enterprises), *Neftegazovoe delo - Oil and Gas Business*, 2004, Vol. 2, Issue 1, pp. 199 - 202. <http://www.ngdelo.ru/2004/199-202.pdf>

40. Temerdashev Z.A., Temirkhanov B.A., Musorina T.N., Shpigun O.A. Ochistka neftesoderzhashchikh poverkhnostnykh i stochnykh vod s pomoshch'yu sorbentov na uglerodnoi osnove (Purification of oil-containing surface and waste water by

sorbents on the carbon basis), *Zashchita okruzhayushchei sredy v neftegazovom komplekse*, 2006, Issue 9, pp. 111 - 113.

41. Krylov I.O., Krylova A.V. Sorption of petrochemicals from aqueous solutions on thermally activated schungite rock, *Russian Chemical Bulletin*, 2005, Vol. 54, Issue 10, pp. 2305 - 2311.

42. Sobgaida N.A., Finaenov A.I. Novye uglerodnye sorbenty dlya ochistki vody ot nefteproduktov (New carbon sorbents for removal of oil products from waters), *Ekologiya i promyshlennost' Rossii*, 2005, Issue 12, pp. 8 - 11.

43. Smirnov A.D. Sorbtionnaya ochistka vody (Sorption purification of water). Leningrad, Khimiya, 1982. 168 p.

44. Temerdashev Z.A., Musorina T.N., Kiseleva N.V. Issledovanie sorbtionnykh svoystv uglerodnykh materialov pri ochistke vod ot organicheskikh zagryaznitelei (Investigation of carbon materials sorption properties for water purification from organic pollutants), *Zashchita okruzhayushchei sredy v neftegazovom komplekse*, 2007, Issue 3, pp. 3 - 5.

45. Nechaev I.A., Potanina V.A. Kompleksnaya ochistka neftesoderzhashchikh stochnykh vod (Oily wastewater integrated treatment), *Ekologiya proizvodstva - Industrial Ecology*, 2006, Issue 6, p. 42 - 45.

46. Shuster K., Noibert I. Vysokoproizvoditel'naya tekhnologiya ochistki stochnykh vod (High performance wastewater treatment), *Ekologiya proizvodstva - Industrial Ecology*, 2007, Issue 2, pp. 60 - 63.

47. Shul'ts T. Effektivnaya obrabotka stochnykh vod, soderzhashchikh nef't i nefteprodukty (Effective treatment of wastewater containing oil and petroleum products), *Neftegazovye tekhnologii - Oil & Gas Technology*, 2007, Issue 3, pp. 95 - 100.

48. Mazlova E.A., Isa Zh.D. Praktika primeneniya ochistnykh sooruzhenii dlya neftesoderzhashchikh stochnykh vod (Practice of using treating facilities for oily waste), *Zashchita okruzhayushchei sredy v neftegazovom komplekse*, 2007, Issue 1, pp. 11 - 15.

49. Zubareva G.I., Gedminas E.E., Sergeev S.V., Filip'eva S.V. Glubokaya ochistka stochnykh vod neftekhimicheskogo proizvodstva (NkhP) (Deep waste water treatment in petrochemical production), *Khimicheskaya promyshlennost' - Industry & Chemistry*, 2005, Issue 2, pp. 95 - 96.

50. Nikiforova L.O., Pokhlebaeva T.Yu. Intensifikatsiya protsessov ochistki stochnykh vod NPZ toplivnogo profilya (Intensification of wastewater treatment at the fuel refinery), *Neft, gaz i biznes*, 2005, Issue 8, pp. 69 - 71.

51. Zubareva G.I., Kopytova E.V., Gurinovich A.V. Glubokaya ochistka stochnykh vod neftekhimicheskogo proizvodstva (Deep purification of wastewater of petrochemical production)/ *Ekologiya i promyshlennost' Rossii*, 2007, Issue 3, pp. 15 - 16.

52. Pervov A.G., Telichenko L.A. Membrannye tekhnologii ochistki vody (Membrane technologies for water treatment), *Ekologiya proizvodstva - Industrial Ecology*, 2005, Issue 11, pp. 70 - 74.

53. Dytnerskii Yu.I. Obratnyi osmos i ul'trafil'tratsiya (Reverse osmosis and ultrafiltration). Moscow, Khimiya, 1978. 352 p.

54. Kupchinskaya E.V., Lipunova I.N., Martynova Yu.G., Red'kina G.G. Ochistka neftesoderzhashchikh stochnykh vod metodom ul'trafil'tratsii (Oily wastewater treatment by ultrafiltration), *Khimicheskaya promyshlennost' - Industry & Chemistry*, 1992, Issue 1, pp. 13 - 15.

55. Kazaryan T.S., Ryabykh S.A., Simonov G.A. i dr. Ochistka stochnykh vod promyshlennykh predpriyatii s ispol'zovaniem membrannykh tekhnologii (Wastewater treatment in industrial plants using membrane technology), *Gazovaya promyshlennost' - Gas Industry of Russia*. 2003, Issue 8, pp. 79 - 81.

56. Lopatyuk Yu.Yu., Mynin V.N., Smirnov A.D., Talalaev S.A., Terpugov G.V. Ochistka stochnykh vod i tekhnologicheskikh zhidkosti s ispol'zovaniem keramicheskikh membran (Waste water treatment and process liquids treatment using ceramic membranes), *Voda i ekologiya: Problemy i resheniya*, 2005, Issue 4, pp. 51 - 52.

57. E. Park, S.M. Barnett. Razdelenie emul'sii maslo/voda s pomoshch'yu nanofil'tratsionnoi membranoi tekhnologii (Oil-water emulsion separation using nanofiltration membrane technology), *Voda i ekologiya: Problemy i resheniya*, 2005, Issue 4, pp. 53 - 64.

58. Il'in V.I. Primenenie baromembranoi tekhnologii dlya ochistki stochnykh vod i nefteproduktov (Application baromembranes technology for oil and wastewater treatment), *Zashchita okruzhayushchei sredy v neftegazovom komplekse*, 2004, Issue 2, pp. 19 - 22.

59. Kolesnikov V.A., Men'shutina N.V. Analiz, proektirovanie tekhnologii i oborudovaniya dlya ochistki stochnykh vod (Analysis, designing of technologies and the equipment for water treatment). Moscow, Deli Print, 2005. 266 p.

60. Yakovlev S.V., Voronov Yu.V. Vodootvedenie i ochistka stochnykh vod: ucheb. dlya vuzov (Water disposal and wastewater treatment: Textbook) Moscow, ASV, 2002. 704 p.

61. Kolesnikov V.P., Vil'son E.V. Sovremennoe razvitie tekhnologicheskikh protsessov ochistki stochnykh vod v kombinirovannykh sooruzheniyakh (Modern development of processes for sewage purification in combined facilities). Ed.: Gordeev - Gavrikov V.K. Rostov-na-Donu: Yug., 2005. 212 p.

62. Khentse M., Armoes P. Ochistka stochnykh vod: biologicheskie i khimicheskie protsessy. Ed.: S.V. Kalyuzhnyi. Moscow, Mir, 2004. 480 p. (Translated from: Spildevandsrensning, biologisk og kemisk (Wastewater treatment. Biological and chemical processes), Polyteknisk, 1992, 375 p.).

63. Bol'shakov I.A., Lysikov V.M., Achkasov V.M. Intensifikatsiya biokhimi-cheskoi ochistki neftesoderzhashchikh stochnykh vod (The intensification of biological

treatment of oily wastewater), *Transport i khranenie nefteproduktov*, 2004, Issue 10, pp. 9 - 11.

64. Shvetsov V.N., Morozova K.M., Kiristaev A.V. Biomembrannye tekhnologii dlya ochistki stochnykh vod (Biomembrane technologies for wastewater treatment), *Ekologiya proizvodstva - Industrial Ecology*, 2006, Issue 5, pp. 69 - 72.

65. Shvetsov V.N., Morozova K.M., Kiristaev A.V. Preimushchestva biomembrannykh tekhnologii dlya biologicheskoi ochistki stokov (Advantages of biomembrane technologies for biological wastewater treatment), *Ekologiya proizvodstva - Industrial Ecology*, 2005, Issue 11, pp. 76 - 80.

66. Goncharuk E.I., Garkavyi S.I., Popenko V.N., Kravets V.V., Boiko I.I. Doochistka i obezzarazhivanie stochnykh vod v bioprudu s vysshimi vodnymi rasteniyami (Tertiary treatment of wastewater in bio-ponds with higher aquatic plants), *Khimiya i tekhnologiya vody - Journal of Water Chemistry and Technology*, 2004, Vol. 26, Issue 5, pp. 479 - 484.

67. Kuchera Dzh. Obratnyi osmos – vazhnaya tekhnologiya ochistka vody (Reverse osmosis – an important water treatment technology), *Neftegazovye tekhnologii - Oil & Gas Technology magazine*, 2007, Issue 3, pp. 101 - 102.

68. Kremenevskaya E. A. Membrannaya tekhnologiya obessolivaniya vody (Membrane technology for water desalination). Moscow, Energoatomizdat, 1994. 155 p.

69. Karelin F.N. Obessolivanie vody obratnym osmosom (Water desalination by reverse osmosis). Moscow, Stroiizdat, 1988. 208 p.

70. Glueckstern P. Desalination by reverse osmosis in Izrael // Euromembrane 2000: Program and abstracts of conf., Jerusalem, Sept. 24 - 27, 2000. PP. 38 - 39.

71. Pol' E.A. Ekologo-ekonomicheskaya otsenka ustanovki obessolivaniya vody metodom obratnogo osmosa (Ecological and economic assessment of water desalination installation by reverse osmosis method).

<http://masters.donntu.edu.ua/publ2002/feht/pol.pdf> (Last accessed 29.11.2011).