

УДК 556.53

**В. И. Решняк,**  
д-р техн. наук, профессор,  
ГУМРФ имени адмирала С. О. Макарова;

**А. И. Каляш,**  
аспирант,  
ГУМРФ имени адмирала С. О. Макарова;

**К. В. Решняк,**  
аспирант,  
ГУМРФ имени адмирала С. О. Макарова

## ОЧИСТКА НЕФТЕСОДЕРЖАЩЕЙ ПОДСЛАНЕВОЙ ВОДЫ ОЗОНОМ

### CLEANING OILY BILGE WATER WITH OZONE

*В статье описываются особенности процесса очистки нефтесодержащей подсланевой воды, образующейся при эксплуатации судов и их энергетических установок. Показано, что процесс окисления озоном эмульгированных нефтепродуктов является многостадийным. Причем лимитирующей стадией могут быть разные этапы этого процесса в зависимости от концентрации озона и нефтепродуктов. Наиболее быстро первые стадии процесса окисления протекают при больших значениях концентрации озона и эмульгированных нефтепродуктов.*

*This article describes the features of the process of cleaning oily bilge water generated during operation of ships and power plants. It is shown that the oxidation process ozone emulsified oil is multiphase. Moreover, the limiting stage can be different stages of the process depending on the concentration of ozone and petroleum products. Fastest first stage of the oxidation process occurring at high concentration of ozone concentration emulsified oils.*

*Ключевые слова: нефтесодержащая подсланевая вода, очистка, озонирование.*

*Key words: oily bilge water, cleaning, ozonation.*

**Н**ЕСМОТЯ на достигнутые в последние годы успехи в области исследований по предотвращению загрязнения окружающей среды при эксплуатации судов, эта проблема остается актуальной и в наше время. Это утверждение относится и к проблеме предотвращения загрязнения водоемов нефтесодержащей подсланевой водой (НПВ), которая неизбежно образуется при эксплуатации судов и судовых энергетических установок.

Как было уже упомянуто в ряде работ [1; 2, с. 277–281; 3; 4], предотвращение загрязнения окружающей среды от судовых загрязнений, в том числе нефтесодержащей подсланевой водой, в целом возможно с помощью судовых и внесудовых технических средств.

К первым относятся судовые установки для очистки подсланевой воды. Ко вторым — целый комплекс технических средств, так называемых внесудовых природоохранных технических средств (ВПТС), которые в общем случае обеспечивают сбор, транспортировку, временное хранение и очистку НПВ. В этих же работах показано, что для внутренних водных путей наиболее целесообразно использование ВПТС. Одними из основных причин такой целесообразности являются недостаток или отсутствие места на судне для размещения судовой установки для очистки НПВ, а также более высокие, чем к судовым установкам, требования к качеству очистки НПВ, которые иногда предъявляются к сбросу очищенной подсланевой воды на внутренних водных путях. Последнее обстоятельство предполагает применение более сложных технологий глубокой очистки НПВ, а следовательно, и более сложных по конструкции очистных устройств.

Кроме того, применение внесудовых технических средств позволяет размещать некоторые устройства для осуществления операций по очистке подсланевой воды на разных технических средствах. Это позволяет совмещать во времени и в пространстве разные операции, например очистки и временного хранения при накоплении подсланевой воды.

Как было сказано выше, на внутренних водных путях требования к сбросу очищенной подсланевой воды могут быть более строгими, чем для судовых установок для ее очистки [5; 6]. Для обеспечения таких более высоких требований необходимо применение более сложной технологии. Одним из решений указанной проблемы является применение на стадии глубокой очистки процесса очистки окислением озоном. К настоящему времени уже накоплен некоторый опыт применения озона для очистки нефтесодержащей подсланевой воды и других категорий сточной воды [7, с. 171; 8, с. 169–176; 9]. Этот опыт доказывает высокую эффективность такого способа в процессах очистки прежде всего от органических загрязнений, в том числе и НПВ от нефтепродуктов. Однако процесс очистки загрязненной воды от органических загрязнений может иметь свои особенности в зависимости от состояния, в котором находятся загрязняющие вещества.

Как известно, нефтепродукты в нефтесодержащей подсланевой воде находятся в эмульгированном состоянии, то есть в виде очень мелких частиц. Озон же находится в газообразном состоянии в смеси с воздухом. Понятно, что только контакту озона и нефтепродуктов предшествует несколько различных стадий общего процесса очистки окислением озоном. Поэтому процесс очистки окислением озоном является многостадийным. Этот процесс включает в себя следующие основные этапы:

- переход озона из озono-воздушной смеси в воду;
- растворение озона в воде;
- диффузия озона в зону реакции с эмульгированными частицами нефтепродуктов;
- собственно реакция окисления.

В объем очищаемой воды озон подается в составе озono-воздушной смеси. При равных условиях (прежде всего по давлению и температуре) количество озона, которое растворится в воде, зависит от его концентрации в озono-воздушной смеси, площади и времени контакта озono-воздушной смеси с водой. Концентрация озона в озono-воздушной смеси зависит в основном от способа получения озона. В настоящее время озон получают путем электрического разряда в воздухе или кислороде. При этом в генераторах озона разной конструкции используют различные параметры электрического тока, например, меняя частоту и напряжение тока. Опыты по получению озона в воде (в том числе непосредственно в очищаемой, что привело бы к значительному повышению эффективности применения способа очистки озоном в целом) проводились разными исследователями, например в ЛИВТе в начале 1980-х годов В. Я. Грейсухом, но практического результата пока не дали. Но в любом случае получение озона требует применения более или менее сложного устройства, что снижает общую эффективность применения такого способа очистки. Вопрос в том, насколько сложным будет устройство для получения озона, которое потребует в том или ином очистном сооружении или устройстве. Авторами настоящей работы был предложен свой способ решения указанной проблемы. Было предложено использовать озон, который появляется в атмосферном воздухе в зоне работы ламп ультрафиолетового излучения.

Переход озона в воду и последующее его растворение происходит через границу раздела сред воздух–вода. Как уже было сказано, эффективность этого процесса при одном и том же значении концентрации озона в озono-воздушной смеси и температуре воды тем выше, чем больше площадь границы раздела сред и больше время, которое может быть использовано для этого процесса. Указанная задача решается путем тонкого диспергирования озono-воздушной смеси в объеме очищаемой воды и увеличением объема очистного устройства. Последнее при неизменной производительности работы очистного устройства приводит к повышению времени присутствия очищаемой воды в устройстве и времени растворения озона в воде.

Диффузия озона в зону реакции зависит от концентрации озона в воде и концентрации эмульгированных частиц нефтепродуктов. Концентрация озона в воде зависит от нескольких процессов — процесса постоянного поступления озона в объем очищаемой воды и процесса его расходования на реакцию окисления и самораспад. В результате этих процессов концентрация озона в воде может меняться так, как показано на рис. 1.

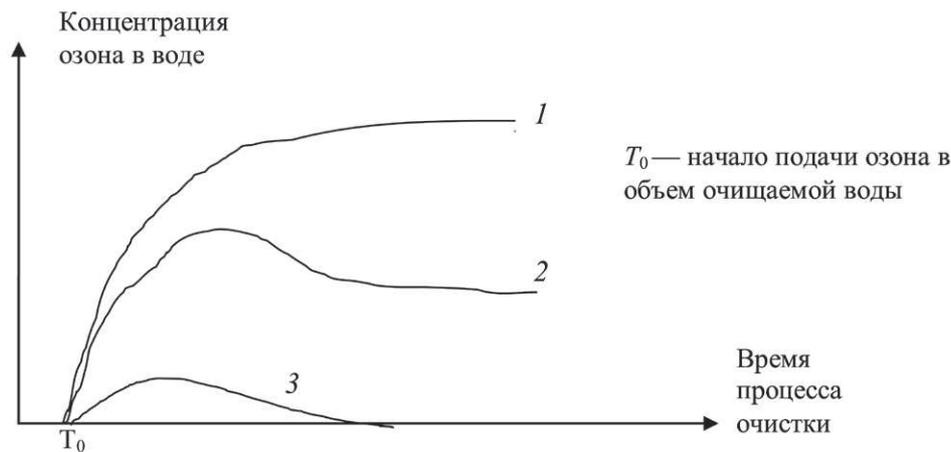


Рис. 1. Изменение концентрации озона в очищаемой воде

Кривые 1 и 2 соответствует случаю, когда соотношение концентраций нефтепродуктов и озона таково, что в очищаемой воде поддерживается некоторое избыточное содержание озона. В зависимости от величины этого соотношения избыточное содержание озона может быть больше (кривая 1) или меньше (кривая 2). При более высоких концентрациях нефтепродуктов может возникать ситуация, когда весь поступающий озон расходуется на процессы окисления и распада, и тогда его концентрация в воде в некоторый момент времени становится равной нулю (кривая 3).

Концентрация эмульгированных нефтепродуктов в воде определяется условиями образования подсланевой воды и может быть разной. При более высоких концентрациях нефтепродуктов расстояние, которое преодолевается реагирующими веществами для их контакта, меньше и время этой стадии реакции окисления тоже меньше (см. рис. 2, а). Но с уменьшением концентрации нефтепродуктов (рис. 2, б) расстояние между реагирующими компонентами увеличивается, время диффузии реагирующих веществ (эмульгированных нефтепродуктов и озона) в зону контакта увеличивается и скорость изменения концентрации нефтепродуктов в результате окисления озоном снижается.

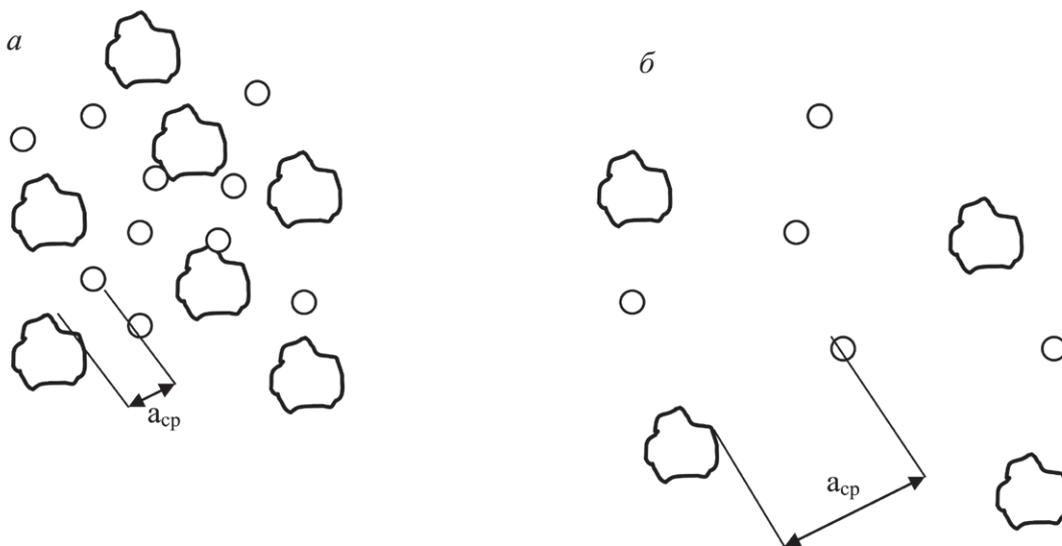


Рис. 2. Изменение расстояния между реагирующими компонентами

Причем лимитирующей стадией могут быть разные этапы этого процесса в зависимости от концентрации озона и нефтепродуктов, температуры воды и давления. Последнее чаще всего

равно атмосферному, хотя до определенных значений (примерно до 2–4 кгс/см<sup>2</sup>) технически не сложно процесс очистки осуществлять при повышенном давлении, что повысит концентрацию озона в очищаемой воде. Например, при совмещении напорной флотации и очистке озон-воздушная смесь растворяется в очищаемой воде при повышенном давлении, что приводит к повышению эффективности окисления загрязнений.

Поэтому при постоянном объеме очищаемой воды (непроточный реактор, например, при лабораторных исследованиях) и постоянной подаче озона в очистное устройство наиболее быстро протекают первые стадии процесса окисления, когда наблюдаются высокие значения концентрации озона и эмульгированных нефтепродуктов. Затем скорость процесса окисления снижается, так как в ходе реакции снижается концентрация нефтепродуктов и увеличивается расстояние и время диффузии реагирующих веществ в зону реакции.

В проточном реакторе (в реальном очистном устройстве) процесс окисления при достаточном времени  $t = T$  (рис. 3) нахождения очищаемой воды в очистном устройстве. Это время определяется как  $t = V/Q$ , где  $V$  — объем устройства и  $Q$  — производительность устройства. Регулируя  $V$  или  $Q$ , можно изменять время  $t$ .

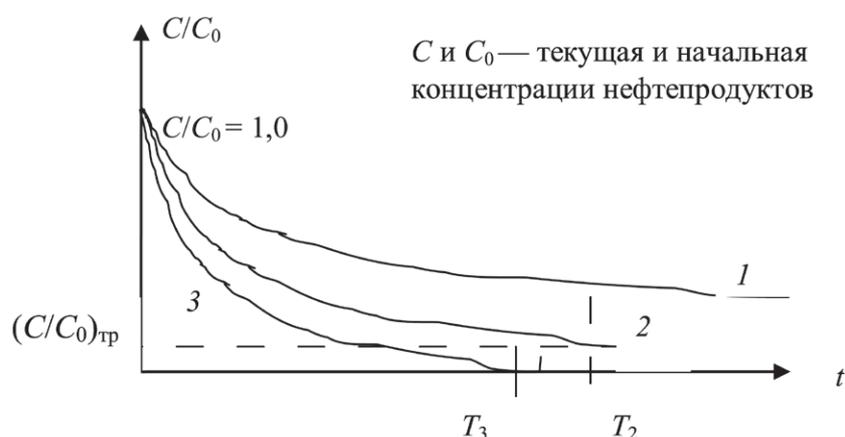


Рис. 3. Изменение остаточного содержания нефтепродуктов

Достаточным временем процесса очистки является время, когда остаточная концентрация нефтепродуктов стала равна нулю ( $t = T_3$ ) для кривой 3 или перестала меняться ( $t = T_2$ ) для кривой 2. В последнем случае считаем, что достигнута требуемая очистка —  $C/C_0 = (C/C_0)_{тр}$ .

Изменение остаточной концентрации нефтепродуктов может происходить до определенного уровня, в том числе и до нуля, после чего изменение прекращается. Момент прекращения изменений и остаточная концентрация нефтепродуктов являются основными технологическими характеристиками процесса и зависят от концентрации озона в воде и начальной концентрации нефтепродуктов.

Реакция озона с эмульгированными нефтепродуктами тоже имеет свои особенности. Озон, входя в реакционный контакт с частицами нефтепродуктов, довольно быстро окисляет верхний слой частицы (рис. 4, а). Однако последующий процесс окисления значительно замедляется, так как резко снижается скорость перемещения озона вглубь частицы эмульгированных нефтепродуктов.

Последующий процесс окисления нефтепродуктов озоном до их полного разрушения занимает много времени (в зависимости от концентрации нефтепродуктов и озона, а также в зависимости от крупности эмульгированных нефтепродуктов — до нескольких часов), что значительно снижает эффективность такого способа очистки нефтесодержащей воды. Однако многочисленные опыты по использованию озона для очистки нефтесодержащей подсланевой воды, которые проводились в ЛИВТе в 1980–1990-е гг., показали, что частично (в верхнем внешнем слое) окисленные эмульгированные нефтепродукты интенсивно коагулируют в хлопьевидную массу (рис. 4, б). Такая масса легко удаляется, например, в песчаном или другом фильтре с недорогостоящей загрузкой.

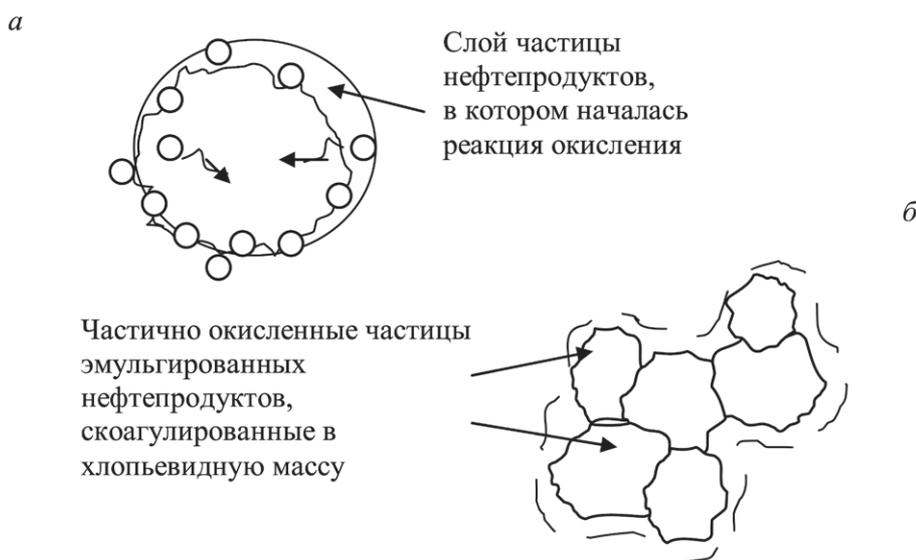


Рис. 4. Процесс окисления эмульгированных частиц нефтепродуктов озоном

Явление коагуляции частично окисленных нефтепродуктов подсказало новый технологический прием в процессе очистки нефтесодержащей подсланевой воды с помощью озона. Оказалось более целесообразным не доводить до конца (до полного разложения нефтепродуктов в процессе окисления их озоном) реакцию окисления нефтепродуктов озоном, а удалять частично окисленные и образовавшие скоагулированную массу нефтепродукты фильтрованием.

Таким образом, показано, что процесс окисления озоном эмульгированных нефтепродуктов является многостадийным. При этом лимитирующей стадией могут быть разные этапы этого процесса в зависимости от концентрации озона и нефтепродуктов. Наиболее быстро первые стадии процесса окисления протекают при больших значениях концентрации озона и эмульгированных нефтепродуктов. При этом концентрация озона должна быть больше. Реакцию окисления условно можно считать законченной в момент появления хлопьевидной массы частично окисленных нефтепродуктов, которую можно выделить в последующем фильтровании.

### Список литературы

1. Наставление по предотвращению загрязнения внутренних водных путей при эксплуатации судов. — М., 2009.
2. Решняк В. И. Стратегия предотвращения загрязнения внутренних водных путей и моря при эксплуатации судов / В. И. Решняк, В. Е. Леонов // Современные и инновационные технологии: сб. тр. междунар. конф. — Херсон, 2011.
3. Решняк В. И. Предотвращение загрязнения водоемов нефтесодержащей подсланевой водой при эксплуатации судов и судовых энергетических установок: моногр. / В. И. Решняк. — СПб.: СПбГУВК, 2011. — 207 с.
4. Зубрилов С. П. Охрана окружающей среды при эксплуатации судов / С. П. Зубрилов, Ю. Г. Ишук, В. И. Косовский. — Л.: Судостроение, 1989 г. — 256 с.
5. Методика разработки нормативов допустимых сбросов веществ и микроорганизмов в водные объекты для водопользователей / МПР РФ. — 2008.

6. Курников А. С. Актуальность применения судов комплексной переработки отходов (СКПО) в современной системе обслуживания флота / А. С. Курников, Д. С. Мизгирев // Вестник Государственного университета морского и речного флота имени адмирала С. О. Макарова. — 2010. — № 1.

7. Решняк В. И. Исследование особенностей процесса окисления в дисперсной системе «вода–эмульгированные нефтепродукты» / В. И. Решняк, А. С. Курников, К. В. Решняк // Журнал Университета водных коммуникаций. — 2010. — № 7.

8. Мизгирев Д. С. Экспериментальные исследования современных судовых систем очистки сточных вод (СОСВ) / Д. С. Мизгирев, А. С. Курников, О. Л. Почкалов // Вестник Государственного университета морского и речного флота имени адмирала С. О. Макарова. — 2014. — № 4.

9. Кульский Л. А. Основы химии и технологии воды / Л. А. Кульский. — Киев.: Наукова думка, 1991.