

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ РАБОТЫ СОРБЦИОННЫХ ФИЛЬТРОВ ПРИ ДООЧИСТКЕ БИОЛОГИЧЕСКИ ОЧИЩЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

А.С. Карavaева, И.С. Глушанкова

Пермский государственный технический университет

Представлены результаты исследования по повышению эффективности работы сорбционных фильтров при доочистке биологически очищенных сточных вод. Исследован регентно-сорбционный метод доочистки СВ в присутствии активного хлора. Определены оптимальные условия и режим протекания процесса сорбции. Также рассмотрен процесс промывки отработанных активированных углей раствором гипохлорита натрия.

На предприятиях нефтехимического комплекса для очистки сточных вод используют механические, механохимические и биологические методы.

В связи с ужесточением требований к сбросу очищенных сточных вод в водоемы возникает проблема глубокой доочистки сточных вод физико-химическими методами.

Для доочистки сточных вод от взвешенных веществ и органических примесей часто применяются сорбционные методы с использованием активных углей (АУ).

Опытно-промышленные испытания сорбционной установки доочистки биологически очищенных сточных вод одного из крупных нефтехимических производств показали, что при содержании взвешенных веществ 10–15 мг/л ресурс работы фильтра ограничивается в связи с осаждением на поверхности гранул взвешенных веществ. Это приводит к значительному снижению ресурса фильтра, увеличивает количество регенераций (промывки) загрузки потоком горячей воды, снижает эффективность очистки воды от нефтепродуктов и других загрязняющих веществ.

Проведенный анализ научно-технической информации показал, что для повышения эффективности работы сорбционных фильтров доочистки биохимически очищенных сточных вод процесс сорбции необ-

ходимо проводить в присутствии реагентов, обеспечивающих снижение биологической активности воды – бактерицидов.

Эффективность работы сорбционных фильтров зависит также от скорости фильтрации и длины слоя сорбента.

В работе представлены результаты исследования зависимости эффективности сорбционной очистки сточных вод от скорости фильтрации и содержания в воде дезинфицирующего агента, в качестве которого использовали гипохлорит натрия (использован промышленно выпускаемый Березниковским ООО «Технохимия» раствор «Белизна» с концентрацией активного хлора 29,15 г/л).

Анализ химического состава сточной воды осуществлялся в аккредитованном испытательном лабораторном центре ЭКЦ при ПГТУ по стандартным методикам. Состав сточных вод, используемых при проведении исследований (показано максимальное и минимальное значение показателя), представлен в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав сточной воды

Определяемые показатели	Ед. изм.	Значение	ПДК _{рх}
ХПК	мгО/л	28,8–43,6	15–30
Нефтепродукты	мг/л	1,65–2,1	0,05
Взвешенные вещества	мг/л	15,0–24,0	+0,25фон
Цветность	оЦ	40–60	20
Запах	балл	Запах нефтепродуктов 5–6 баллов	2
Хлорид-ион	мг/л	78,4–90,0	300

Анализ состава очищенных биохимическими методами сточных вод показал, что по таким показателям, как ХПК, содержание нефтепродуктов наблюдается превышение ПДК в 2–2,5 и в 5,2–8,4 раз соответственно, что не позволяет сбрасывать их в открытый водоем. Содержание взвешенных веществ в сточных водах изменяется в диапазоне 15–28 мг/л. Взвешенные вещества представляют собой хлопья активного ила, обладающего высокой биологической активностью и трудно удаляемые механическими методами.

Наличие в сточной воде биогенных элементов (азота, фосфора, углерода) создает предпосылки для протекания при доочистке воды на активной пористой загрузке биохимических процессов.

Микробиологические исследования сточной воды, проведенные с помощью микроскопа Zeiss с видеокамерой и программным обеспечением (увеличение 15×40), показали, что микробная картина (рис. 1) представлена крупными, хорошо оформленными хлопьями ила, образованными в основном сегрегированными бактериями. Свободных бактерий сравнительно мало. Помимо бактерий в составе взвешенных веществ, содержащихся в сточной воде, представляющих собой биомассу, содержатся микроорганизмы, типичные для активных илов. Из простейших в большом количестве встречаются *Arcelia discoides* и бесцветные жгутиконосцы не менее 5 таксонов, из инфузорий – *Aspidisca costata*, *Vorticella microstoma*, *Vorticella* sp., *Litonotus lamella*, *Euplotes* и др., из червей – *Nematoda*.

Хлопья ила пронизаны грибным мицелием, хорошо развитым, многоветвленным. Обнаружены голые амебы морфогруппы «лимакс», хорошо развитые, активные и подвижные, в цитоплазме амеб – жир и пищеварительные вакуоли в норме. Встречаемость амеб средняя. Микробная картина состояния взвешенных веществ сточной воды соответствует биоценозу активного ила БХО [4].

Исследования по сорбционной доочистке воды проводили на сорбционных фильтрах диаметром 10 мм и высотой слоя сорбента 300 мм, загруженных АУ марки «Сорбер». Площадь фильтра 0,8 см², объем сорбента в фильтре 23,5 см³, масса сорбента 11,0 г.

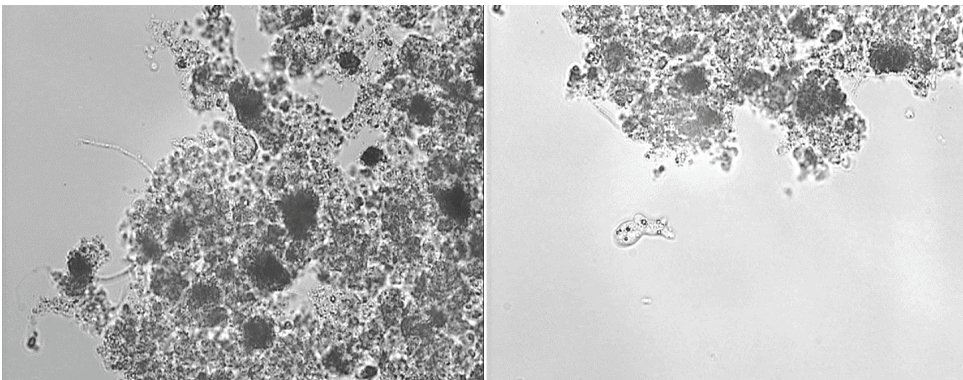


Рис. 1. Микробная картина сточной воды

Характеристика физико-химических и сорбционных свойств АУ представлена в табл. 2.

Характеристика физико-химических и сорбционных свойств АУ «Сорбер»

№ п/п	Наименование показателя	Значение показателя
1	Прочность гранул на истирание, %, не менее	75
2	Суммарный объем пор в воде, см ³ /г, не менее	0,8
3	Динамическая активность по бензолу, мин., не менее	40
4	Емкость по метиленовому голубому, мг/г: – концентрация раствора 1,5 г/л – концентрация раствора 0,15 г/л	150±5,0 12,8±1,3
5	Емкость по йоду, мг/г	680±6,8
6	Насыпная плотность, г/см ³	0,47

Емкость АУ по красителю метиленовому голубому, молекула которого имеет относительно большие линейные размеры – 1,8 нм, молярная масса 319 г/моль, косвенно характеризует активность АУ по отношению к нефтепродуктам. Емкость по йоду характеризует объем микропор сорбента и способность к сорбции относительно низкомолекулярных органических веществ. Как видно из представленных данных, АУ марки «Сорбер» обладает достаточно высокой адсорбционной способностью по отношению к крупным молекулам, например нефтепродуктам.

В экспериментах исследовалось влияние скорости фильтрации и концентрации активного хлора (5мг/л и 10 мг/л) в очищаемой воде на эффективность очистки сточных вод и процессы формирования биоценоза на поверхности АУ.

Качество очистки фиксировали по следующим показателям: цветность, ХПК, запах, содержание взвешенных веществ. Исследование влияния скорости фильтрации на эффективность очистки проводили на двух параллельно работающих фильтрах (Ф1 и Ф 2). Скорость фильтрации через Ф1 составляла 5,7–6,0 м/час (время контакта – 3–3,5 мин), скорость фильтрации через Ф2 – 3,0–3,5 м/час (время контакта – 4,5–5,0 мин). Концентрация взвешенных веществ – 18–20 мг/л, ХПК – 43,8 мгО/л.

Через Ф1 было пропущено 3,8 л сточной воды. В течение всего эксперимента очищенная вода по всем анализируемым показателям соответствовала требованиям, предъявляемым к сбросу воды в водоем

(запах отсутствовал, взвешенные вещества отсутствовали, цветность составляла 15–20 °Ц, ХПК – менее 15 мг/л). Через 2 часа после начала эксперимента взвешенными веществами начинает забиваться лобовой слой адсорбента и повышается гидравлическое сопротивление в фильтре. При высокой турбуленции потока увеличивается скорость осаждения взвешенных веществ, зона массопереноса имеет размытый характер. Через 8 часов работы слой сорбента полностью покрывается взвешенными частицами. На поверхности гранул формируется биопленка, которая, разрастаясь на поверхности, блокирует поры гранул угля и тем самым препятствует физической адсорбции растворенных органических загрязнений. Наибольший рост биомассы наблюдается в лобовом слое угольного фильтра, к концу фильтра рост биомассы постепенно уменьшается. Развитие биопленки сопровождается сокращением свободного пространства между гранулами угля и возрастанием потерь напора в фильтре. Следует отметить, что в результате протекания на поверхности гранул биохимических процессов потребляется растворенный в воде кислород и в угольной загрузке могут возникать анаэробные условия, при которых в очищенную воду попадают не полностью окисленные органические соединения, ухудшающие качество очищенной воды.

Ресурс работы фильтра до промывки составил 165 колоночных объемов, или 165 л на 1 л сорбента. Выходная кривая сорбции представлена на рис. 2. Фильтр, отработанный в первом цикле, промывался горячей водой и использовался во втором цикле сорбции. Во втором цикле сорбции время обрастания слоя сорбента сокращается по сравнению с первым циклом и составляет 5–6 часов (пропущено 3,8 л сточной воды). Микробиологические исследования воды, находящейся в межзерновом пространстве в Ф1, показали, что при очистке сточной воды происходит рост биомассы по сравнению с исходной СВ.

Через Ф2 было пропущено 5,2 л сточной воды. В течение всего эксперимента, так же как и при очистке воды на фильтре 1, качество очищенной воды по всем анализируемым показателям соответствовало требованиям, предъявляемым к сбросу воды в водоем (запах отсутствовал, взвешенные вещества отсутствовали, цветность составляла 15°Ц, ХПК – менее 15 мг/л). Выходная кривая сорбции представлена на рис. 2. При скорости фильтрации 3,0–3,5 м/час процессы биобрастания загрузки значительно замедлялись. Формировалась достаточно четкая неразмытая зона массопереноса взвешенных веществ. Ресурс фильтра до промывки составляет 226 л на 1 л АУ.

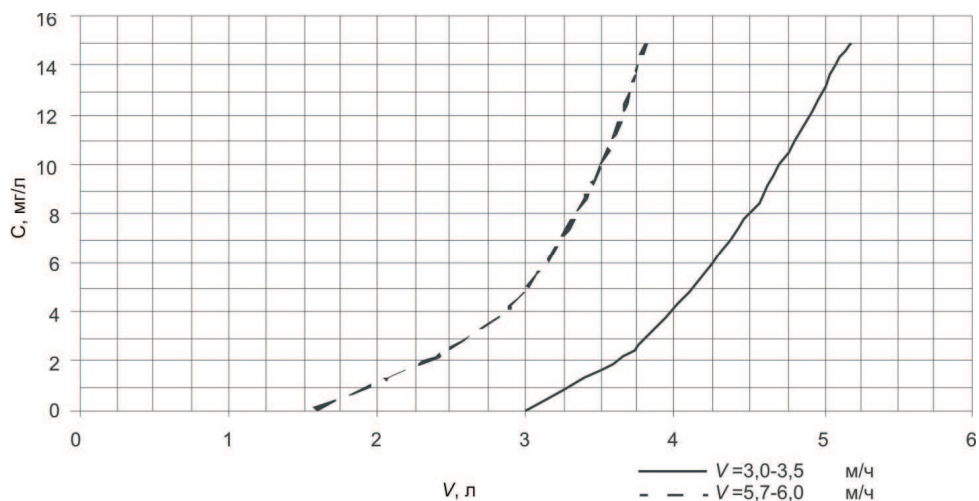


Рис. 2. Выходные кривые сорбции органических примесей из сточных вод при различной скорости фильтрации

Проведенные исследования показали, что снижение скорости фильтрации и увеличение времени контакта воды с сорбентом с 3,5 мин до 4,5–5 мин повышает эффективность работы сорбционного фильтра и его ресурс до промывки, однако не решает проблемы биообрастания загрузки.

Установлено, что промывка горячей водой постепенно снижает эффективность работы фильтра, не обеспечивает полное восстановление сорбционной емкости сорбента и не позволяет полностью удалять взвешенные вещества.

При работе фильтра в циклах сорбция–промывка–сорбция постепенно происходит уплотнение биопленки, слипание гранул, и промывка слоя горячей водой становится малоэффективна.

Для снижения интенсивности протекания на поверхности гранул биохимических процессов сорбционную очистку воды проводили в присутствии активного хлора (концентрации $\approx 4,8$ мг/л (Ф 3) и ≈ 10 мг/л (Ф 4) ClO^-) при скорости фильтрации 3,0–3,5 м/час.

Через Ф3 было пропущено 6,2 л модельного раствора до проскока примесей в фильтрат по ХПК 15 мг/л. На протяжении всего эксперимента цветность очищенной воды, содержание в ней взвешенных веществ, хлоридов, нефтепродуктов не превышало нормативных показателей. Запах хлора в очищенной воде отсутствовал.

При очистке воды в присутствии гипохлорита натрия значительно снижалась интенсивность процессов биообрастания гранул. Взвешенные

шенные вещества осаждались незначительно в лобовом слое в первоначальный период работы фильтра. Гидравлическое сопротивление слоя изменялось в течение эксперимента незначительно. При этом в течение всего эксперимента не наблюдалось формирования микробиоценоза на поверхности загрузки. Микроскопирование воды, находящейся в межзерновом пространстве в колонках, показало, что микробная картина представлена мелкими, рыхлыми, распадающимися, неоформленными хлопьями ила, образованными мертвыми и сегрегированными бактериями. Свободных бактерий сравнительно много. В хлопьях ила и между хлопьями в массе обнаруживаются мелкие, малоразветвленные фрагменты грибного мицелия. Жгутиконосцы встречаются единично, в основном мелкие формы. Данная картина свидетельствует о разрушении и деградации биоценоза.

При концентрации 10 мг/л ClO^- в очищенной воде наблюдался легкий запах хлора.

Таким образом, проведенные лабораторные исследования позволили определить в качестве оптимального режима доочистки биологически очищенных сточных вод с использованием АУ следующий: скорость фильтрации $3,0\text{--}3,5 \text{ м/час}$ в присутствии малых концентраций бактерицида ($\approx 5 \text{ мг/л ClO}^-$).

Для поддержания дезинфицирующего эффекта целесообразна периодическая обратная промывка слоя сорбента горячей водой в присутствии гипохлорита натрия.

В лабораторных условиях проведены исследования по дезинфекции и снятию биопленки с поверхности отработанных АУ (АУ отработаны при очистке в промышленных сорбционных фильтрах) растворами гипохлорита с концентрацией активного хлора $22\text{--}25 \text{ мг/л}$. Сравнительный анализ сорбционных характеристик исходного АУ и АУ, отмытого раствором гипохлорита натрия, представлен в табл. 3.

Таблица 3

Характеристика сорбционных свойств исходного и регенерированного АУ марки «Сорбер»

Название образца	Емкость по метиленовому голубому, мг/г	Емкость по йоду, мг/г
АУ марки «Сорбер»	150	680
ОАУ после регенерации раствором NaClO	37,2	305

Отмывка бактерицидом позволяет снять формирующуюся биологическую пленку, частично восстановить сорбционную емкость АУ, повысить эффективность и ресурс работы фильтров. Внешний вид отработанного и отмытого АУ представлены на рис. 3.

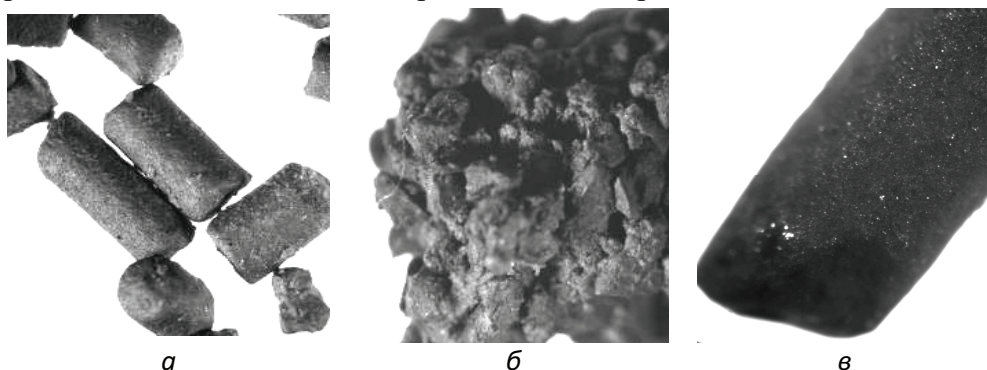


Рис. 3. Отработанный (ОАУ) и отмытый АУ:
а – гранулы ОАУ, б – конгломераты (ОАУ), в – отмытый АУ

На основании проведенных исследований по повышению эффективности сорбционной очистки биохимически очищенных сточных вод можно сделать ряд выводов:

1) оптимальная скорость фильтрации сточных вод составляет 3,0–3,5 м/час при времени контакта 5 и более минут;

2) для увеличения эффективности работы фильтров необходимо проводить сорбцию в присутствии реагентов, обладающих бактерицидным эффектом, например гипохлорита натрия;

3) оптимальная концентрация активного хлора 5 мг/л;

4) для исключения возможности образования на поверхности АУ микробиоценоза необходимо периодически проводить обратную промывку загрузки фильтров раствором гипохлорита натрия.

Список литературы

1. Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение: пер. с нем. – Л.: Химия, 1984 – 216 с.
2. Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды. – Л.: Химия, 1982. – 168 с.
3. Адсорбция органических веществ из воды / А.М. Когановский [и др.] – Л.: Химия, 1990. – 256 с.
4. Фауна аэротенков / под ред. Л.А. Кутиковой. – Л.: Наука, 1984. – 362 с.

Получено 16.07.2010