

УДК 628.316.13

А.С. Каравеева, И.С. Глушанкова

Пермский государственный технический университет

ПРОБЛЕМА ДООЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИХ ПРЕДПРИЯТИЙ

Представлены результаты исследования по повышению эффективности работы сорбционных фильтров при доочистке биологически очищенных сточных вод перед выпуском их в поверхностные водоемы в черте города. Исследован реагентно-сорбционный метод доочистки сточных вод в присутствии активного хлора. Определены оптимальные условия и режим протекания процесса сорбции.

Ключевые слова: городская среда, нефтеперерабатывающие предприятия, доочистка биохимически очищенных сточных вод, сорбционные фильтры, активный хлор.

На настоящий момент в России 73,7 % населения проживает в городах (по данным Всероссийской переписи населения 2010 года) [1]. Поэтому для обеспечения благоприятных условий проживания людей остро встает вопрос управления качеством городской среды. Управление качеством городской среды основывается на последовательной оценке источников загрязнения, распространенности загрязнений в пространстве и во времени, условий формирования загрязнений, интенсивности воздействия загрязнений на здоровье населения, экономического ущерба от нарушения здоровья населения, экономической эффективности природоохранных мероприятий. Оценка загрязнения производится для воздушной среды, почвы и водных объектов – подземных и поверхностных вод.

При современном темпе урбанизации территорий и роста городов промышленные предприятия, ранее находящиеся за пределами населенного пункта, часто оказываются в пределах селитебной зоны. Такие предприятия вынуждены производить забор воды и выпуск очищенных сточных вод в водоемы питьевого водоснабжения и рекреационного использования в пределах города. При этом, согласно современному российскому законодательству, концентрации загрязняющих веществ должны находиться в пределах ПДК для соответствующей категории

использования водоема или водотока. Кроме того, в настоящее время происходит ужесточение требований к сточным водам, сбрасываемым в поверхностные водоемы [2]. Политика в области охраны водных ресурсов направлена на поэтапное снижение поступления загрязняющих веществ в водные объекты и достижение содержания компонентов сточных вод на уровне предельно допустимых концентраций.

Одной из наиболее водоемких отраслей промышленности является нефтепереработка и нефтехимия (на переработку 1 т нефти требуется 60 т пресной воды). После прохождения одного цикла переработки требуется глубокая очистка воды для соответствия современным требованиям на сброс. Поэтому предприятиями внедряются эффективные технологии очистки сточных вод и создаются системы замкнутого водоснабжения.

Традиционно нефтесодержащие сточные воды подвергаются очистке механо-химическими и биохимическими методами. При наличии эффективно работающих сооружений очищенные сточные воды после дополнительной очистки от взвешенных веществ можно возвращать в технологический цикл. Часто потребность в оборотной воде ограничена, и часть сточных вод направляется для сброса в поверхностный водный объект.

Из-за ужесточения требований к сбросу сточных вод в поверхностные водоемы стало невозможным достижение требований ПДК по загрязняющим веществам в очищенных стоках после биологических очистных сооружений (БОС) [2]. Для обеспечения требуемого качества воды после БОС необходимы сооружения доочистки.

Существует ряд методов доочистки, которые используются в настоящее время:

- Фильтры с инертной загрузкой (кварцевым песком, гранитным щебнем, углем, гранулированным доменным шлаком, керамзитом и др.). Но подобные фильтры обеспечивают очистку в основном от механических примесей (взвешенных веществ).

- Мембранные установки и ионный обмен. Обеспечивают высокую степень очистки от ионных и органических примесей, но характеризуются высокой стоимостью. Использовать подобные фильтры для доочистки большого объема сточных вод не рационально.

- Установки доочистки сточных вод окислительной технологией с применением озона. Связаны с высокими капитальными и энергетическими затратами, поэтому в каждом конкрет-

ном случае необходимо установить целесообразность и эффективность использования озона.

- Коагуляция и флотация. Обеспечивают хороший уровень очистки, но требуют высоких капитальных и эксплуатационных (энергетических и на необходимые реагенты) затрат. Использование таких методов для очистки больших объемов сточных вод не целесообразно, так как требует еще и больших временных затрат на цикл очистки.

- Обеззараживание гипохлоритом или хлором и обеззараживание обработкой ультрафиолетом. Обычно проводится после извлечения из сточных вод загрязняющих веществ перед сбросом в водоем или отправкой в систему оборотного водоснабжения.

- Адсорбционные методы с использованием в качестве сорбентов активированных углей. Обеспечивают высокую степень очистки сточных вод от нефтепродуктов и биорезистентных органических примесей и позволяют достичь необходимой глубины очистки.

Анализ условий эксплуатации напорных углесорбционных фильтров одного из нефтеперерабатывающих предприятий показал, что их эффективность не соответствует проектным данным. В процессе доочистки биохимически очищенных сточных вод наряду с сорбционными процессами протекают биосорбционные процессы, сопровождающиеся биообрастанием загрузки фильтра, что приводит к повышению его гидравлического сопротивления и снижению времени фильтроцикла до промывки.

Это обусловило необходимость проведения комплексного анализа технологии доочистки сточных вод с целью разработки технических решений, направленных на повышение эффективности работы сорбционных фильтров.

Блок сорбционной очистки обследуемого нефтеперерабатывающего предприятия состоит из напорных трехсекционных сорбционных фильтров, работающих в параллельном режиме. Загрузка секции фильтра состоит из нижнего поддерживающего и дренажного слоя гравия и/или кварцевого песка крупностью 1,6–1,7 мм и слоя сорбента. Для очистки сточных вод используются активные угли АУ марок «Каусорб-212» и «Сорбер», которые загружаются вперемешку в соотношении 1:3,22.

При максимальной нагрузке на фильтры скорость фильтрации составляет 9 м/ч, время контакта АУ с водой 5 мин.

На сорбционные фильтры поступает биохимически очищенная сточная вода, состав которой представлен в таблице. Как видно из представленных данных, биохимически очищенные сточные воды (СВ) нефтеперерабатывающего предприятия характеризуются высоким содержанием органических веществ по ХПК и БПК_{полн}, превышающим нормативы предельно допустимых концентраций, что обусловлено высоким содержанием нефтепродуктов, находящихся в воде как в растворенном, так и в эмульгированном виде.

Химический состав биохимически очищенных сточных вод

Показатель	Ед. изм.	Выход СВ из системы БОС		
		сред.	мин.	макс.
Реакция среды	pH	7,6	6,5	8,4
ХПК	мгО ₂ /л	38,1	22,3	72,0
БПК ₅	мг О ₂ /л	2,3	–	–
БПК _{полн}	мг О ₂ /л	9,1	–	–
Нефтепродукты	мг/л	1,0	0,29	4,9
Взвешенные вещества	мг/л	13,1	2,0	27,3
Сульфаты	мг/л	186,6	100,0	281,7
Хлориды	мг/л	63,9	38,3	89,3
Азот аммонийный	мг/л	0,39	Необн.	6,5
Нитриты	мг/л	0,25	Следы	1,9
Нитраты	мг/л	24,4	1,5	50,5
Фосфаты	мг/л	0,32	Следы	1,0
Сухой остаток	мг/л	708,5	430,0	759,0
Щелочность	мг-экв/л	2,6	1,6	3,5
Жесткость	мг-экв/л	5,3	4,5	6,2

Биохимически очищенные сточные воды предприятия содержат значительное количество взвешенных веществ, представляющих собой хлопья активного ила, с высокой биологической активностью. Сточная вода также содержит биогенные элементы – соединения азота (азот аммонийный, нитриты и нитраты) и фосфора.

Микробиологические исследования проб сточной воды с использованием микроскопа Zeiss (увеличение 15×40) с видеокамерой и программным обеспечением показали, что микробная картина сточной воды представлена хорошо оформленными хлопьями ила, образованными в основном сегрегированными бактериями. Свободных бактерий сравнительно мало. Помимо бактерий в воде содержатся микроорганизмы, типичные для активных илов. Из простейших в большом количестве встречаются

ся *Arcelia discoides* и бесцветные жгутиконосцы не менее 5 таксонов, из инфузорий – *Aspidisca costata*, *Vorticella microstoma*, *Vorticella sp.*, *Litonotus lamella*, *Euplotes* и др., из червей – *Nematodes*. Микробная картина сточной воды соответствует биоценозу активного ила БОС [3].

Анализ гранулометрического состава взвешенных веществ сточной воды и распределение частиц по размерам, проведенный с использованием лазерного анализатора размера частиц *Microtrac S3500*, позволил установить, что взвешенные вещества сточных вод представляют собой частицы неправильной формы, минимальный размер частиц составляет 3,89 мкм, максимальный – 88 мкм. Основная фракция взвешенных веществ представлена частицами размером 20–30 мкм (рис. 1).

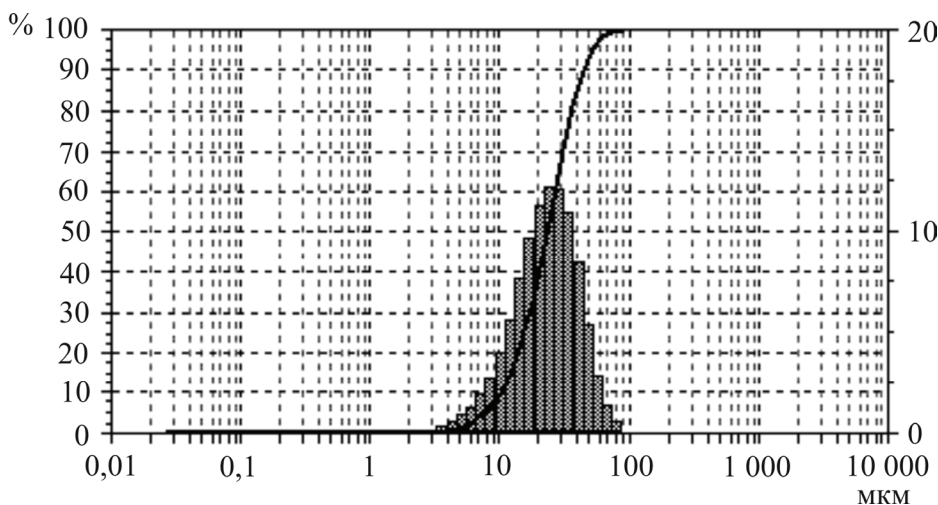


Рис. 1. Распределение частиц взвешенных веществ по размерам

Высокое содержание биогенных элементов в сточных водах приводит к формированию на поверхности загрузки биоценоза, подобного биоценозу активного ила, а также сопровождается осаждением взвешенных веществ в порозном пространстве слоя и на поверхности зерен. Промывка горячей водой не обеспечивает полное удаление мелковзвешенных веществ, содержащихся в очищаемых сточных водах, что приводит к постепенному снижению эффективности их работы и увеличению частоты промывок фильтра горячей водой, значительно увеличивая эксплуатационные затраты и стоимость очищенной воды. Протекающие процессы приводят к блокированию части микро- и мезопор АУ, что

также снижает эффективность сорбционной очистки от нефтепродуктов и растворенных органических примесей. Образование биопленки на поверхности гранул активного угля приводит к их слипанию. В этом случае необходимо проводить обеззараживание сточных вод перед их поступлением на сорбционные фильтры, чтобы исключить образование биопленки на АУ.

Задача подбора бактерицидных веществ для предотвращения биосорбционных процессов на поверхности АУ при очистке биологически очищенных сточных вод осложняется необходимостью обеспечения качества очищенной воды в соответствии с требованиями, установленными для водоемов рыбохозяйственного назначения. В качестве бактерицидов используют следующие группы химических соединений [4–6]: хлорсодержащие соединения, йод, ароматические гидроксисоединения, спирты, окислители, альдегиды, соли и комплексные соединения серебра или меди, четвертичные соли углеводов (C_{12} – C_{14}), алкилдиметиламмонийхлориды и диметиламмонийхлориды, C_8 – C_{10} – алкиламины, гуанидины и бигуаниды. Действие большинства бактерицидов зависит от температуры и рН среды, присутствия в воде ПАВ.

Использование бактерицидов органического происхождения для обеззараживания не целесообразно, так как они снижают эффективность сорбционной очистки. Наиболее подходящими можно считать бактерициды окислительной природы, обеспечивающие разрушение клеточных стенок и вызывающие гибель микроорганизмов (гипохлорит, йод), или бактерициды, обладающие длительным бактериостатическим эффектом (соли серебра или меди), которые нарушают нормальное функционирование биологической клетки вызывают отравление, гибель и не позволяют ей размножаться [7–10].

В лабораторных условиях проведены исследования влияния скорости фильтрации и концентрации активного хлора (5 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 Ф2). Скорость фильтрации через Ф1 составляла 5,7–6,0 м/ч (время

контакта 3–3,5 мин), скорость фильтрации через Ф2 – 3,0–3,5 м/ч (время контакта 4,5–5,0 мин). Концентрация взвешенных веществ – 18–20 мг/л, ХПК – 43,8 мгО₂/л.

Ресурс работы фильтра Ф1 до промывки составил 165 колоночных объемов или 165 л на 1 л сорбента. Выходная кривая сорбции представлена на рис. 3. 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 ч 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 ч работы слой сорбента полностью покрывается взвешенными частицами. На поверхности гранул формируется биопленка (рис. 2), 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 фильтра Ф2 до промывки составляет 226 л на 1 л АУ. В течение всего эксперимента так же, как и при очистке воды на фильтре Ф1, 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. 3. При скорости фильтрации 3,0–3,5 м/ч процессы биообрастания загрузки значительно замедлялись. Формировалась достаточно четкая неразмытая зона массопереноса взвешенных веществ.

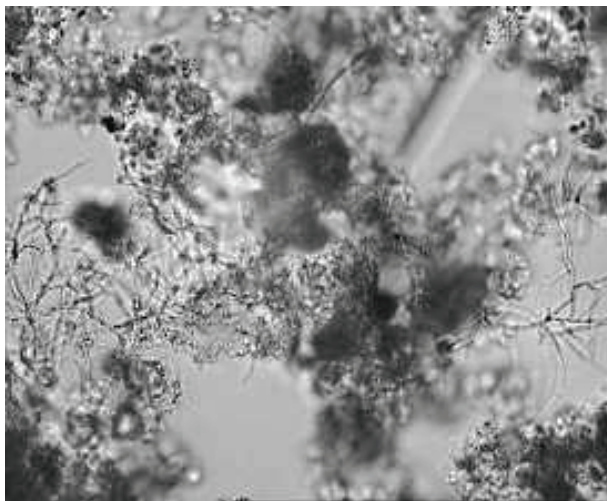


Рис.2. Микробная картина воды, находящейся в межзерновом пространстве АУ

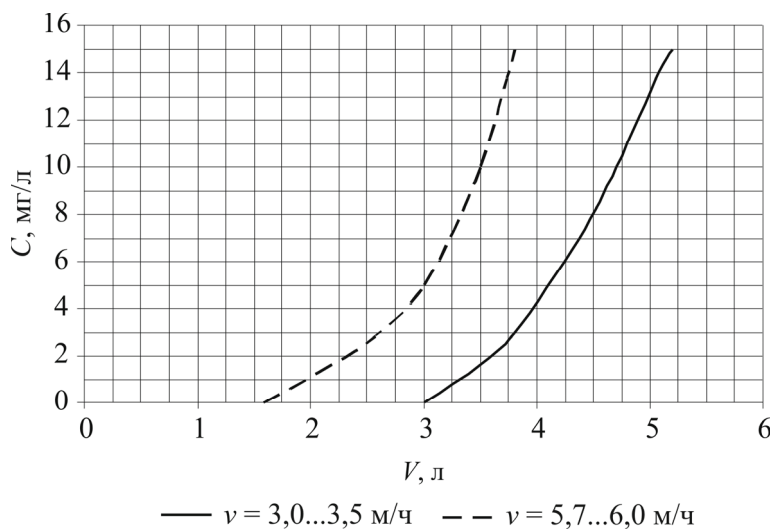


Рис. 3. Выходные кривые сорбции органических примесей из сточных вод при различной скорости фильтрации

Проведенные исследования показали, что снижение скорости фильтрации и увеличение времени контакта воды с сорбентом с 3,5 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 био пленки, 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 примерно 4,8 мг/л (Ф3) и 10 мг/л (Ф4) ClO^-) при скорости фильтрации 3,0–3,5 м/ч.

Ресурс фильтра Ф3 составил 264 л на 1 л АУ, что на 20 % больше, чем при обычной сорбции. На протяжении всего эксперимента цветность очищенной воды, содержание в ней взвешенных веществ, хлоридов, нефтепродуктов не превышали нормативных показателей. Запах хлора в очищенной воде отсутствовал.

При очистке воды в присутствии гипохлорита натрия значительно снижалась интенсивность процессов биообразования гранул. Взвешенные 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. Микроскопия воды, находящейся в межзерновом пространстве в колонках, показала, 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 оптимальный режим доочистки биологически очищенных сточных вод с использованием АУ: скорость фильтрации 3,0–3,5 м/ч в присутствии малых концентраций бактерицида (примерно 5 мг/л ClO^-).

В настоящее время проводятся лабораторные исследования возможности получения гипохлорита из сточной воды электрохимическим методом и эффективности подобной обработки. Также исследуется процесс доочистки на сорбционных фильтрах после электрохимической обработки сточной воды с медным растворимым анодом и в присутствии окислительных реагентов.

Установлено, что при обработке сточной воды объемом 0,5 л в течение 10 мин при силе тока 24 мА (графитовый анод, стальной катод) выделяется около 2,5 мг ClO^- и концентрация активного хлора составляет примерно 5 мг/л. При обработке сточной воды в ячейке медным анодом в течение 10 мин при силе тока 25 мА выделяется около 3 мг Cu^{2+} и образуется малорастворимый гидроксид меди.

В настоящее время ведется исследование бактерицидных и бактериостатических свойств гипохлорита и соединений меди, полученных электрохимическим методом. Изучается степень обеззараживания (путем посевов на питательные среды обработанных СВ) и способность СВ к образованию биопленки на поверхности АУ, проводится сравнительный анализ биологических свойств воды при обработке их различными реагентами.

На основании проведенных исследований эффективности сорбционной очистки биологически очищенных сточных вод можно сделать ряд выводов:

- необходимо соблюдать требования к качеству сточной воды, поступающей на сорбционные фильтры: содержание взвешенных веществ не более 5–7 мг/л, содержание нефтепродуктов не более 1,5 мг/л. Если требования не выполняются, то нужна предварительная очистка воды, поступающей на сорбционные фильтры от взвешенных веществ механическими методами;
- оптимальная скорость фильтрации сточных вод составляет 3,0–3,5 м/ч при времени контакта 5 мин и более;
- для увеличения эффективности работы фильтров необходимо проводить сорбцию в присутствии реагентов, обладающих бактерицидным эффектом, например гипохлорита натрия;
- оптимальная концентрация активного хлора 5 мг/л;
- при проведении сорбции в присутствии реагентов, обладающих бактерицидным эффектом (гипохлорита натрия), эффективность работы фильтров возрастает (до 20 %).

Библиографический список

1. Тамбовская жизнь: обл. обществ.-полит. газета [Электронный ресурс]. – URL: http://tamlife.ru/index.php?option=com_k2&view=item&id=1880 (дата обращения: 14.05.2011).
2. Нижегородский коммерсант: рекл.-информ. журн. [Электронный ресурс]. – URL: <http://www.nkom-nn.ru/?id=51746> (дата обращения: 7.04.2011).
3. Фауна аэротенков / под ред. Л.А. Кутиковой. – Л.: Наука, 1984. – 362 с.

4. Ветошкин А.Г., Таранцева К.Р. Технология защиты окружающей среды (теоретические основы): учеб. пособие. – Пенза: Изд-во ПТИ, 2003. – 267 с.
5. Химическая энциклопедия [Электронный ресурс]. – Т. 1 (Абл-дар). Бактерициды. – URL: <http://www.ximicat.com/> (дата обращения: 15.12.2009).
6. Химическая регенерация активных углей / Т.М. Левченко, Т.Я. Бойко, Л.Н. Гора, С.И. Вуколова // Химия и технология воды. – 1987. – Т. 9, № 2. – С. 115–117.
7. Flemming H.-C. Die Peressigsäure als Desinfektionsmittel // Ein Überblick. Zbl. Bakt. Hyg., 1 Abt. Orig. B. – 1984. – Bd.179, №2. – S. 97–111.
8. Бахир В.М. Современные технические электрохимические системы для обеззараживания, очистки и активирования воды / ВНИИИМТ. – М., 1999. – 84 с.
9. Электрохимическая активация: очистка воды и получение полезных растворов / В.М. Бахир, Ю.Г. Задорожний, Б.И. Леонов, С.А. Паничева, В.И. Прилуцкий; ВНИИИМТ. – М., 2001. – 176 с.
10. Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение: пер. с нем. – Л.: Химия, 1984. – 216 с.

Получено 19.05.2011