

УДК 628.3.477.8

DOI: 10.17277/voprosy.2019.03.pp.009-018

ОЧИСТКА ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ФЕНОЛОВ

Н. Е. Айкенова, Л. А. Николаева

ФГБОУ ВО «Казанский государственный энергетический университет», г. Казань, Россия

Рецензент д-р техн. наук, доцент И. Г. Шайхиев

Ключевые слова: адсорбент; адсорбция; доочистка сточных вод; карбонатный шлам; сточные воды; фенолы.

Аннотация: Рассмотрена возможность адсорбционной очистки промышленных сточных вод нефтеперерабатывающих производств от фенолов отходами производства.

Фенолы являются токсичными для человеческого организма веществами и относятся ко II классу опасности, предельно допустимые концентрации (ПДК) фенолов в воде – 0,1 мг/дм³. Промышленные сточные воды, содержащие фенолы, имеют ряд трудностей, с которыми сталкиваются технологи при подборе технологической схемы очистки от данных загрязнителей или же их утилизации.

Предложены технологическая схема очистки сточных вод от фенолов модифицированным карбонатным шламом, который является многотоннажным отходом энергетики, и схема очистки сточных вод от фенолов на примере ТОО «Актобе нефтепереработка».

Предприятия нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности являются крупными потребителями природной воды. Вода используется для технологических операций, приготовления растворов, необходимых для выработки продукции, нагрева и охлаждения, про-

Айкенова Нурия Еркиновна – аспирант кафедры «Технология воды и топлива», e-mail: twgrx99@mail.ru; Николаева Лариса Андреевна – доктор технических наук, доцент, профессор кафедры «Технология воды и топлива», ФГБОУ ВО «Казанский государственный энергетический университет», г. Казань, Россия.

мывки технологического оборудования. В сточных водах (СВ) данных предприятий содержится широкий спектр растворенных в воде органических веществ, в том числе нефтепродуктов и фенолов. При отсутствии на предприятиях очистки сточных вод возрастает антропогенная нагрузка на окружающую среду, связанная с характером промышленной деятельности предприятия.

Традиционно используемые технологические схемы очистки СВ к настоящему времени морально и физически устарели и не обеспечивают высокие требования к качеству воды. Поэтому усовершенствование технологий очистки СВ от фенолов с использованием эффективных комплексных решений, позволяющих достичь нормальных требований к качеству очищаемой воды при всей совокупности сопутствующих фенолу загрязнений, является актуальной задачей и имеет научное и практическое значение [1, 2].

Шлам химводоподготовки (ХВП) – отход, который образуется на водоподготовительной установке тепловых электрических станций на стадии предварительной очистки природной воды. Экспериментальные исследования проводились с карбонатным шламом на ТЭЦ-1 (г. Казань) (влажность 3 %). Высушенный шлам представляет собой мелкодисперсный порошок от светло-желтого до бурого цвета. В процессе исследования использовали фракцию с размером частиц 0,09...0,05 мм. Рентгенографический качественно-фазовый анализ шлама на дифрактометре P8 ADVANCE фирмы Bruker показал следующий химический состав: кальцит CaCO_3 – 73 %, брусит $\text{Mg}(\text{OH})_2$ – 8 %, портландит $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – 1 %, кварц SiO_2 – 0,4 %, остальные прочие вещества – 17,6 % [3].

В работе [1] карбонатный шлам рассматривают как сорбционный материал для очистки СВ промышленных предприятий от ионов тяжелых металлов (ИТМ).

Рассмотрим принципиальную возможность очистки сточных вод от фенолов сорбционным материалом, разработанным на основе шлама ХВП. В ранних работах определены технические характеристики и адсорбционная емкость материала по фенолам [2].

Влагоемкость шлама ХВП составляет 57 %, что подтверждает его высокую гидрофильность и плохую смачиваемость неполярными соединениями. Поэтому для увеличения адсорбционной емкости и смачиваемости неполярными соединениями на основе мелкодисперсного шлама разработан и исследован гидрофобный гранулированный сорбционный материал (ГрСМ).

В качестве гидрофобизатора выбрана жидкость «Силор» – продукт химической деструкции кремнийорганических вулканизаторов в тетраэтоксилане при наличии раствора щелочи, которая по своему химическому составу подобна кремнийорганическим гидрофобизирующим жидкостям.

В качестве связующего использовалось жидкое натриевое стекло. После термообработки формируются гранулы с диаметром частиц 0,5...2,5 мм посредством окатывания. Для выбора оптимальных условий изготовления

гранул материала проведены исследования зависимости суммарного объема пор и удельной поверхности от температуры обработки гранул шлама. Максимальные значения суммарного объема пор и удельной поверхности достигаются при температуре 700 °С. Определение удельной поверхности гранул материала проводилось с помощью порометра «Сорби-М» путем сравнения объемов газа – азота (адсорбат), сорбируемого гранулами стандартным сорбентом – силикагелем [4].

Таким образом, получен гранулированный гидрофобный сорбционный материал: термообработанный при 700 °С в течение 60 мин, гранулы диаметром 0,5...2,5 мм, при соотношении 1:2 со связующим жидким натриевым стеклом, пропитанным 5%-й водной эмульсией «Силор», высушенные до постоянной массы. Определены технологические характеристики полученных гранул материала (табл. 1).

Для определения сорбционной способности гранул материала построена изотерма адсорбции по отношению к фенолу (рис. 1), где C_p – равновесная концентрация фенолов в модельном растворе, мг/дм³.

Изотерма адсорбции относится к V типу по классификации Брунауэра, Деминга, Деминга и Теллера (БДДТ), подобный S-тип изотермы обычно встречается в присутствии микро- и мезопор и описывается уравнением Фрейндлиха $A = 0,28 C^{0,75}$ [5, 6].

Для определения времени достижения адсорбционного равновесия исследована кинетика процесса адсорбции фенола гранулами материала из модельных растворов [7] с некоторой концентрацией $C_{исх} = 100$ мг/дм³ (рис. 2). Время контакта гранул с модельным раствором 0,33; 0,66; 1; 2; 4; 5; 7 часов. Установлено, что адсорбционное равновесие наступает через 3 ч контакта адсорбента с адсорбатом.

Для производственных процессов наибольшее значение имеет адсорбция органических примесей в динамических условиях [8]. Процесс адсорбции фенола исследовали с помощью гранулированного ГрСМ (фракции 0,5...2,5 мм) на лабораторной установке, которая представляет

Таблица 1

Технологическая характеристика ГрСМ

Характеристика	Значение
Размер частиц, мм	0,5...2,5
Насыпная плотность, ρ_n , кг/м ³	670
Влажность, %	2,5
Удельная поверхность, м ² /г	64,9
Суммарный объем пор, см ³ /г	0,84
Водопоглощение, %	1,2
Адсорбционная емкость, %:	
по йоду	7
по метилену голубому	20

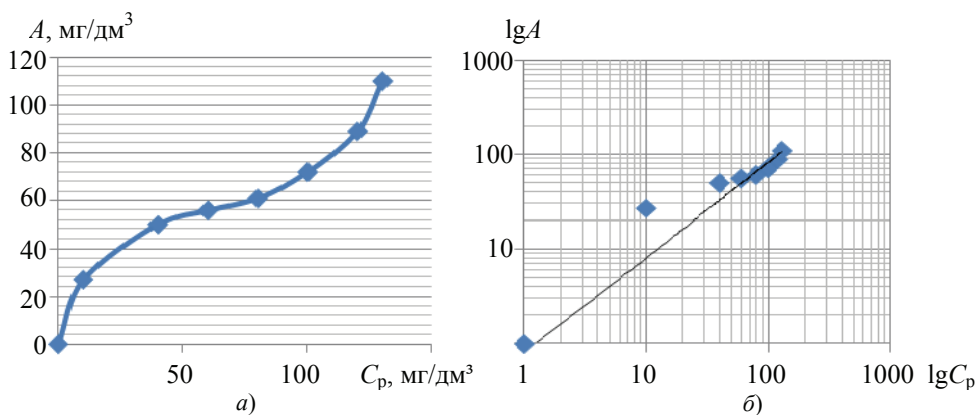


Рис. 1. Изотерма адсорбции фенола ГрСМ (а) и ее вид в логарифмических координатах (б)

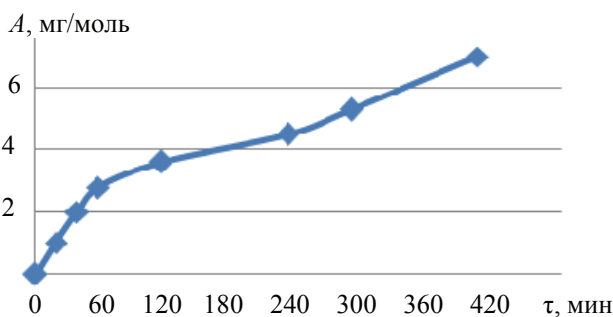


Рис. 2. Кинетическая кривая адсорбции фенола ГрСМ

собой фильтровальную стеклянную колонку диаметром 2,5 см. Концентрация фенола в модельном растворе 1,5 мг/дм³ является средней на входе в адсорбционный фильтр в системе очистки сточных вод. Высота слоя загрузки составляет 20 см, масса – 54,38 г, скорость фильтрования – 3,5 м/ч. Проскок фиксируется при концентрации 0,001 мг/дм³. На рисунке 3 представлена выходная кривая адсорбции фенола в динамических условиях. В ходе эксперимента определены динамическая (ДСЕ) и полная (ПСЕ) сорбционные емкости, а также сорбционная емкость ГрСМ. Результат представлен ниже.

Показатель	ДСЕ	ПСЕ
Значение, мг/г	4,8	6,9
Объем пропущенной воды, дм ³	174,5	250,4

По уравнению Шилова [9 – 11] рассчитано время $\tau = 95,2$ ч и коэффициент $K = 612,6$ ч/м защитного действия слоя ГрСМ.

Для расчета технико-экономических показателей предложено применение сорбента ГрСМ в системе очистки стоков ТОО «Актобе нефтепереработка».

Наибольший расход воды на промышленных установках отмечается на стадии подготовки нефти в процессе ее обезвоживания и обессоливания. Нефть подается в насосную и поступает в виде смеси вместе

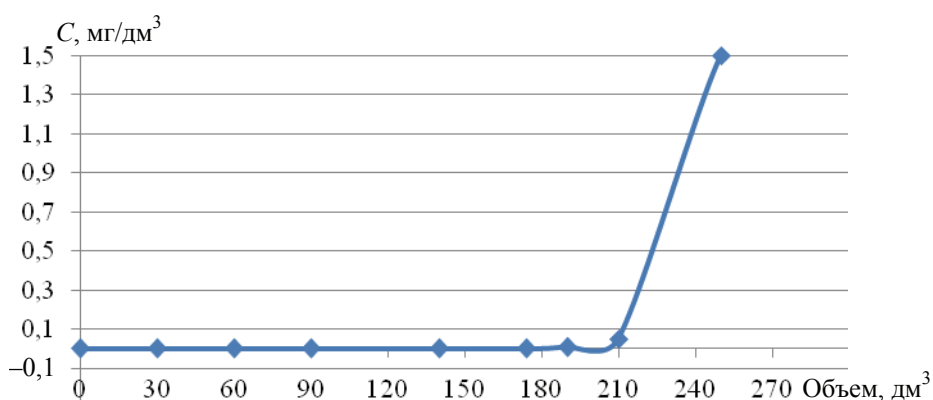


Рис. 3. Выходная кривая адсорбции фенола ГрСМ в динамических условиях

с промывочной водой в электродегидраторы, где происходит обессоливание и обезвоживание под действием электрического тока. Вода, отделившаяся на электрообессоливающих установках (ЭЛОУ), отводится в специальную сеть канализации [12].

Для получения светлых дистиллятов и масляных фракций осуществляется первичная перегонки нефти на атмосферно-вакуумных трубчатых (АВТ) установках – нефть поступает с ЭЛОУ, предварительно охлаждаясь и конденсируясь в аппаратах теплообмена [13].

Вакуум в барометрических конденсаторах смешения вакуумных колонн АВТ создается за счет непосредственного соприкосновения воды с парами нефтепродуктов и газами. В результате отработанная вода загрязняется парами нефтепродуктов и сероводородом.

Из-за агрессивности сернистых соединений к технологическому оборудованию из металла их присутствие в товарных нефтепродуктах не допускается. Очищают нефтепродукты от соединений серы промывкой водным раствором щелочи (едким натром). При этом из нефтепродуктов в щелочной раствор переходят сероводород, меркаптаны и другие сернистые соединения, а также фенолы. После многократного использования щелочной раствор, содержащий большое количество сернистых соединений, а также другие загрязняющие вещества, сбрасывается в специальную канализационную сеть [14].

На установках нефтепереработки образуются промышленно-ливневые сточные воды, которые сбрасываются в канализацию и далее поступают на очистные сооружения [15]. К источникам загрязнения относятся технологические сточные воды от конденсационной аппаратуры, а также емкостей регенерации раствора моноэтаноламина (МЭА). В таблице 2 приведен химический состав сточных вод ТОО «Актобе нефтепереработка».

Для очистки сточных вод ТОО «Актобе нефтепереработка» от нефтепродуктов и фенолов производительностью 60 м³/сут предложена принципиальная технологическая схема (рис. 4).

В цехе переработки побочных продуктов и отходов сточные воды образуются при разложении фенолята натрия серной кислотой и содержат

Химический состав сточных вод ТОО «Актобе нефтепереработка»

Наименование показателей	Концентрация	ПДК
Ионы водорода, ед. рН	7,34	6,5...8,5
Сухой остаток, мг/дм ³	2310	–
Общая жесткость, мг-экв/дм ³	4,6	
Нефтепродукты, мг/дм ³	96,8	0,1...5
Анионные поверхностно-активные вещества, мг/дм ³	0,490	0,5
Фенолы, мг/дм ³	0,1	0,001
Азот аммонийный, мг/дм ³	5,53	–
Железо общее, мг/дм ³	2,92	2...20
Кадмий, мг/дм ³	0,0001	0,01...0,6
Марганец, мг/дм ³	0,254	–

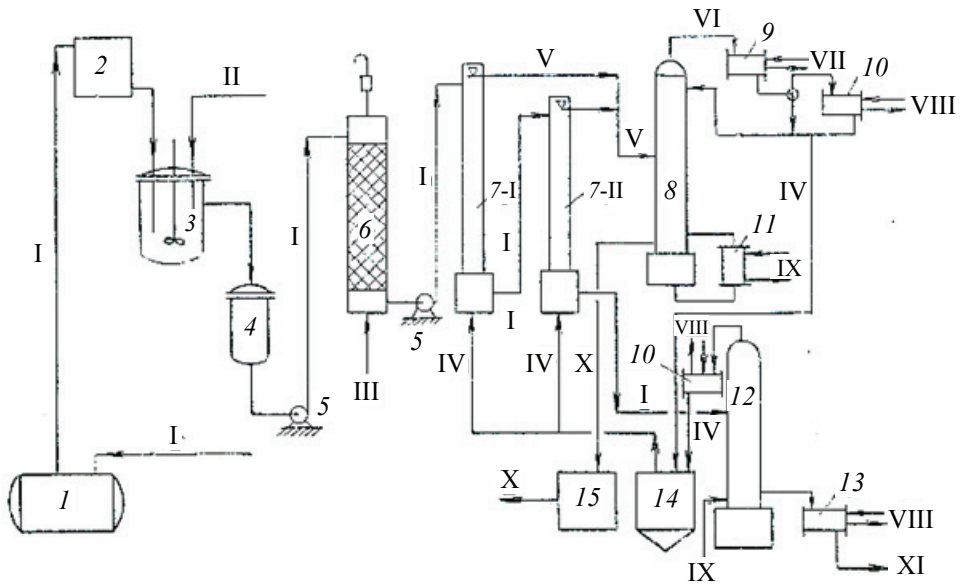


Рис. 4. Принципиальная схема обесфеноливания сточных вод

ТОО «Актобе нефтепереработка»:

I – фенольная сточная вода; II – серная кислота; III – абгазы; IV – экстрагент (эфир); V – экстракт; VI – пары экстрагента (эфира); VII – охлаждающая вода; VIII – охлаждающий рассол; IX – пар; X – фенол; XI – сток в канализацию

в основном фенол и ацетон. Вместе со сточными водами в блоке разложения гидроперекиси изопропилбензола, содержащими до 30 г/л фенола, сточные воды подаются на локальную очистку, которая заключается в экстракции фенола диизопропиловым эфиром или ацетофеноном. Предвари-

тельно сточные воды с емкости 1 подаются в напорный бак 2, затем подкисляются серной кислотой в резервуаре 3 до pH=1, откуда направляются через усреднитель 4 с помощью насосов 5 на орошение в колонну 6 для адсорбции летучих веществ из абгазов. Экстракция фенола проводится в пульсационных колоннах 7 с прерывистой подачей экстрагента (75 пульсаций в 1 мин). Соотношение эфира и сточных вод составляет 1:3, степень извлечения фенола из сточных вод диизопропиловым эфиром равна 99,3 %, ацетофеноном – 99,6 %.

Экстракт, насыщенный фенолом, поступает на ректификацию для регенерации экстрагента. Ректификация осуществляется в насадочной колонне 8 с флегмовым числом 0,5...1 до остаточного содержания фенола в экстрагенте 30...1 мг/л, которая подогревается кипятыльником 11. Пары эфира из колонны (при температуре 68–69 °С) поступают в дефлегматор 9 и конденсатор 10; сконденсированный эфир собирается в емкость 14 и возвращается на экстракцию. Расход свежего эфира для компенсации потерь за один цикл составляет 1 % от его общего количества, циркулирующего в системе. Регенерированный фенол поступает в емкость 15 и возвращается в производство. Обесфеноленная вода подвергается отпарке от эфира в колонне 12 и после охлаждения в холодильнике 13 сбрасывается в канализацию [10].

В данной технологической схеме в адсорбционную колонну 6 предлагается загружать разработанный гидрофобный ГрСМ. Проведен расчет адсорбционного фильтра ФСУ 3,0–0,6 с загрузкой разработанного ГрСМ. В таблице 2 представлены исходные данные для расчета адсорбционного фильтра с загрузкой ГрСМ и полученные [4, 5].

Таблица 2

Данные расчета адсорбционного фильтра с загрузкой ГрСМ

Параметр	Значение
1	2
Исходные	
Удельный свободный объем (порозность), ϵ	0,407
Плотность сточной воды $\rho_{с.в.}$, кг/м ³	1000
Коэффициент, учитывающий форму частиц, Φ	0,9
Высота загрузки H , м	2,5
Кинематический коэффициент вязкости воды (при 20 °С), μ	$1,004 \cdot 10^{-3}$
Число фильтров n	1
Производительность фильтра $Q_{пр}$, м ³ /ч (м ³ /с)	25 (0,0069)
Площадь сечения фильтра $S_{адс}$, м ²	7,1
Насыпная плотность «СМ-5» ρ_n , кг/м ³	670
Скорость фильтрования, м/ч	3,5
Полученные	
Фиктивная скорость потока $\omega_{фик}$, м/с	0,000971
Истинная скорость потока $\omega_{ист}$, м/с	0,0024

1	2
Кажущаяся плотность адсорбента $\rho_{\text{каж}}$, кг/м ³	944,35
Удельная поверхность a_v , м ² /м ³	1779
Число Рейнольдса	4,78
Коэффициент трения	46,025
Перепад давления насыпного слоя, Па	331,38
Масса ГрСМ для загрузки одного адсорбционного фильтра, кг	11892
Коэффициента диффузии, м ² /с	$5,201 \cdot 10^{-10}$
Кинематический коэффициент вязкости ν , м ² /с	$1,004 \cdot 10^{-6}$
Коэффициента массоотдачи	1930
Приведенный диаметр $d_{\text{пр}}$, м	0,0023
Коэффициент массоотдачи β , м/с	$7,9 \cdot 10^{-6}$
Объемный коэффициент массоотдачи β_v , с ⁻¹	0,014

В работе определена сорбционная способность гранул материала ГрСМ, построены изотерма адсорбции по отношению к фенолу, адсорбционная кривая исследования кинетических процессов адсорбции фенолов и кривая адсорбции фенола ГрСМ в динамических условиях. Проведены экспериментальные исследования по адсорбционной очистке фенолсодержащих сточных вод ТОО «Актобе нефтепереработка» с помощью гранулированного модифицированного карбонатного шлама (эффективность очистки $\text{Э} > 90\%$). Рассчитан адсорбционный фильтр с загрузкой гранулированного сорбционного материала в схеме очистки сточных вод от фенолов.

Список литературы

1. Лупейко, Т. Г. Исследование техногенного карбонатосодержащего отхода для очистки водных растворов от ионов никеля (II) / Т. Г. Лупейко, Е. М. Баян, М. О. Горбунова // Журнал прикладной химии. – 2004. – Т. 77, № 1. – С. 87 – 91.
2. Николаева, Л. А. Очистка производственных сточных вод от нефтепродуктов модифицированными сорбционными материалами на основе карбонатного шлама / Л. А. Николаева, М. А. Голубчиков // Водоснабжение и санитарная техника. – 2016. – № 7. – С. 51 – 58.
3. Шумяцкий, Ю. И. Адсорбционные процессы : учеб. пособие / Ю. И. Шумяцкий. – М. : Изд-во РХТУ им. Менделеева, 2005. – 164 с.
4. Лаптев, А. Г. Модели пограничного слоя и расчет тепломассообменных процессов / А. Г. Лаптев. – Казань : Изд-во Казанского ун-та, 2007. – 500 с.
5. Ларин, Б. М. Основы математического моделирования химико-технологических процессов обработки теплоносителя на ТЭС и АЭС / Б. М. Ларин, Е. Н. Бушуев. – М. : МЭИ, 2000. – 310 с.
6. Давыдова, С. Л. Нефть и нефтепродукты в окружающей среде : учеб. пособие / С. Л. Давыдова, В. И. Тагасов. – М. : Изд-во РУДН, 2004. – 163 с.
7. Нурпеисова, А. А. Обзор проблемы загрязнения почвы нефтью и нефтепродуктами [Электронный ресурс] / А. А. Нурпеисова, Г. Б. Юнусова. – Режим доступа : http://ksu.edu.kz/files/nauka/31/2017/1nomer/nurpeisova_stat_ya_1_ispr_liter.pdf (дата обращения: 31.05.2019).

8. Данилевский, Д. Откуда в атмосфере фенол и формальдегид? [Электронный ресурс] / Д. Данилевский // Газета «Flash!». – 16.05.2012. – Режим доступа : <http://flashpress.kz/blog/flash/1136.html> (дата обращения: 31.05.2019).

9. Об утверждении перечня отходов для размещения на полигонах различных классов : приказ и.о. Министра охраны окружающей среды Республики Казахстан от 2 августа 2007 года N 244-п [Электронный ресурс] // Юрист – комплекс правовой информации (законодательство) Республики Казахстан. – Режим доступа: https://online.zakon.kz/document/?doc_id=30122367 (дата обращения: 31.05.2019).

10. Брацук, А. А. Анализ статистики вредных выбросов в атмосферный воздух / А. А. Брацук, А. Т. Есимова, И. А. Игнатович // Молодой ученый. – 2017. – № 50 (184). – С. 129 – 130.

11. Экология нефтегазового комплекса : в 2 т. Т. 1 / под ред. А. И. Владимиров, В. В. Ремизова. – М. : Нефть и газ, 2013. – 416 с.

12. Уланова, О. В. Комплексное устойчивое управление отходами. Жилищно-коммунальное хозяйство : учеб. пособие / О. В. Уланова, С. П. Салхофер, К. Вюнш. – М. : Изд. дом «Академия Естествознания», 2016. – 520 с.

13. Economic and Environmental Review of Waste-to-Energy Systems for Municipal Solid Waste Management in Medium and Small Municipalities / J. M. Fernández-González [et al.] // Waste Management. – 2017. – No. 67. – P. 360 – 374.

14. Эколого-технологический комплекс для очистки гидросферы от нефти и нефтепродуктов / М. В. Щепакин [и др.] // Экология и промышленность России. – 2000. – № 11. – С. 40 – 44.

15. Артемов, А. В. Сорбционные технологии очистки воды от нефтяных загрязнений / А. В. Артемов, А. В. Пинкин // Вода: химия и экология. – 2008. – № 1 (1). – С. 19 – 25.

References

1. Lupeyko T.G., Bayan Ye.M., Gorbunova M.O. [Research of technogenic carbonate-containing waste for the purification of aqueous solutions of nickel (II) ions], *Zhurnal prikladnoy khimii* [Journal of Applied Chemistry], 2004, vol. 77, no. 1, pp. 87-91. (In Russ., abstract in Eng.)

2. Nikolayeva L.A., Golubchikov M.A. [Purification of industrial wastewater from oil products with modified sorption materials based on carbonate sludge], *Vodosnabzheniye i sanitarnaya tekhnika* [Water supply and sanitary technology], 2016, no. 7, pp. 51-58. (In Russ., abstract in Eng.)

3. Shumyatskiy Yu.I. *Adsorbtsionnyye protsessy: ucheb. posobiye* [Adsorption processes: textbook allowance], Moscow: Izdatel'stvo RKHTU im. Mendeleyeva, 2005, 164 p. (In Russ.)

4. Laptsev A.G. *Modeli pogrannichnogo sloya i raschet teplomassoobmennyykh protsessov* [Models of the boundary layer and calculation of heat and mass transfer processes], Kazan': Izdatel'stvo Kazanskogo un-ta, 2007, 500 p. (In Russ.)

5. Larin B.M., Bushuyev Ye.N. *Osnovy matematicheskogo modelirovaniya khimiko-tekhnologicheskikh protsessov obrabotki teplonositelya na TES i AES* [Fundamentals of mathematical modeling of chemical-technological processes of processing coolant at thermal power plants and nuclear power plants], Moscow: MEI, 2000, 310 p. (In Russ.)

6. Davydova S.L., Tagasov V.I. *Neft' i nefteprodukty v okruzhayushchey srede: ucheb. posobiye* [Oil and oil products in the environment: textbook allowance], Moscow: Izdatel'stvo RUDN, 2004, 163 p. (In Russ.)

7. http://ksu.edu.kz/files/nauka/3I/2017/1nomer/nurpeisova_stat_ya_1_ispr_liter.pdf (accessed 31 May 2019).

8. <http://flashpress.kz/blog/flash/1136.html> (accessed 31 May 2019).
 9. https://online.zakon.kz/document/?doc_id=30122367 (accessed 31 May 2019).
 10. Bratsuk A.A., Yesimova A.T., Ignatovich I.A. [Analysis of statistics of harmful emissions into the atmospheric air], *Molodoy uchenyy* [Young scientist], 2017, no. 50 (184), pp. 129-130. (In Russ.)
 11. Vladimirov A.I., Remizova V.V. [Eds.] *Ekologiya neftegazovogo kompleksa: v 2 t. T. 1* [Ecology of the oil and gas complex: in 2 vols. V. 1], Moscow: Neft' i gaz, 2013, 416 p. (In Russ.)
 12. Ulanova O.V., Salkhofer S.P., Vyunsh K. *Kompleksnoye ustoychivoye upravleniye otkhodami. Zhilishchno-kommunal'noye khozyaystvo: ucheb. posobiye* [Integrated sustainable waste management. Housing-but-communal services: textbook manual], Moscow: Izdatel'skiy dom «Akademiya Yestestvoznaniya», 2016, 520 p. (In Russ.)
 13. Fernández-González J.M., Grindlay A.L., Serrano-Bernardo F., Rodríguez-Rojas M.I., Zamorano M. Economic and Environmental Review of Waste-to-Energy Systems for Municipal Solid Waste Management in Medium and Small Municipalities, *Waste Management*, 2017, no. 67, pp. 360-374.
 14. Shchepakina M.V., Gafarov I.G., Mishulin G.M., Israfilov I.Kh. [Ecological and technological complex for cleaning the hydrosphere from oil and oil products], *Ekologiya i promyshlennost' Rossii* [Ecology and Industry of Russia], 2000, no. 11, pp. 40-44. (In Russ.)
 15. Artemov A.V., Pinkin A.V. [Sorption technologies for water purification from oil pollution], *Voda: khimiya i ekologiya* [Water: chemistry and ecology], 2008, no. 1 (1), pp. 19-25. (In Russ., abstract in Eng.)
-

Industrial Wastewater Treatment from Phenol

N. E. Aykenova, L. A. Nikolaeva

Kazan State Power Engineering University, Kazan, Russia

Keywords: adsorbent; adsorption; wastewater treatment; carbonate sludge; wastewater; phenols.

Abstract: The possibility of adsorption treatment of industrial wastewater coming from oil refineries from phenols using production waste is considered.

Phenols are toxic substances for the human body and belong to hazard class II, the maximum permissible concentration (MPC) of phenols in water is 0.1 mg/dm³. Industrial wastewater containing phenols has a number of difficulties that technologists encounter when selecting a technological scheme for treating these pollutants or disposing of them.

The technological procedure of wastewater treatment from phenols with modified carbonate sludge, which is a large-tonnage waste of power engineering, and the scheme of wastewater treatment from phenols using the example of Aktobe Oil Refining LLP are proposed.

© Н. Е. Айкенова, Л. А. Николаева, 2019