

Адсорбционная очистка фенолсодержащих сточных вод нефтеперерабатывающих предприятий

© 2020. Л. А. Николаева, д. т. н., профессор,

Н. Е. Айкенова, аспирант,

Казанский государственный энергетический университет,

420066, Россия, г. Казань, ул. Красносельская, д. 51,

e-mail: nuriya.rk@gmail.com

В работе 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. Утвержденные в законодательном порядке санитарно-гигиенические нормы устанавливают предельно допустимые концентрации (ПДК) фенолов: в воздухе рабочей зоны производственных помещений – 1 мг/м³, в воде – 0,001 мг/дм³. Предложено использовать для очистки сточных вод карбонатный шлам химической водоподготовки природной воды, как один из наиболее доступных материалов, являющийся многотоннажным отходом энергетики. Изотерма адсорбции, кинетическая кривая адсорбции фенола, выходная кривая адсорбции фенола в динамических условиях, динамическая сорбционная ёмкость сорбционного материала «GrSM-1» доказывают эффективность применения карбонатного шлама как адсорбента. Предложена технологическая схема очистки производственных сточных вод от фенолов, произведён расчёт адсорбционного фильтра с загрузкой карбонатного шлама в схеме очистки сточных вод от фенолов ТОО «Актобе нефтепереработка».

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

Adsorption purification of phenol-containing wastewater from oil refineries

© 2020. L. A. Nikolaeva ORCID: 0000-0002-7200-2318*

N. E. Aikenova ORCID: 0000-0002-1144-4008*

Kazan State Power Engineering University,

51, Krasnoselskaya St., Kazan, Russia, 420066,

e-mail: nuriya.rk@gmail.com

In this paper, the possibility of adsorption treatment of oil refineries industrial wastewater from phenols by production waste was considered. Phenols are toxic substances for the human body and belong to the II hazard class. Legally approved sanitary and hygienic standards establish maximum permissible concentrations (MPC) of phenols: MPC in the air of the working area of industrial premises is 1 mg/m³, MPC in water is 0.001 mg/dm³. It is proposed to use carbonate sludge for chemical water treatment of natural water for wastewater treatment, as one of the most accessible materials, which is a large-tonnage waste of energy. In the work, carbonate sludge of Aktobe TPP JSC formed during liming and coagulation at the stage of preliminary purification of incoming water. The adsorption isotherm, the kinetic curve of phenol adsorption, the output curve of phenol adsorption under dynamic conditions have been constructed, and the dynamic sorption material “GrSM-1” is determined. On the basis of carbonate sludge, a granular hydrophobic sorption material of waste from the power industry “GrSM-1”, modified with a water repellent and liquid sodium glass, has been developed. After heat treatment, granules with a particle diameter of 0.5–2.5 mm are formed by rolling. A technological scheme for the purification of industrial wastewater from phenols is proposed, the calculation of the fictitious and true flow rate, adsorbent density, adsorbent specific surface area, Reynolds number, friction coefficient, adsorbent mass in an adsorption filter with carbonate sludge loading in the scheme of wastewater treatment from phenols of Aktobe Oil Refining LLP was performed.

Keywords: adsorption, adsorbent, carbonate sludge, wastewater, phenols, wastewater after treatment.

Предприятия нефтехимического, коксохимического, химического, органического синтеза и нефтеперерабатывающего промышленного комплекса считаются крупномасштабными потребителями природной воды. Вода для промышленных нужд потребляется для множества технологических операций, таких, как приготовление химических растворов, необходимых для получения товарной продукции, теплообменных процессов, механической очистки оборудования технологического назначения. Широкий спектр растворённых в воде органических веществ, в том числе нефтепродуктов и фенолов содержится в сточных водах (СВ) данных промышленных объектов. В связи с характером деятельности предприятия наблюдаются риски отрицательного воздействия на окружающую среду сбросов СВ, не подлежащих очистке [1–3].

На сегодняшний день традиционные технологические схемы, используемые для очистки СВ, морально и физически устарели, что не обеспечивает высокие требования к очистке воды от различных загрязнителей, в связи с этим, усовершенствование технологий очистки СВ от фенола с использованием эффективных технологических решений, до значений нормативно-допустимых концентраций, является актуальной задачей, имеет научное и практическое значение.

Цель работы – снизить отрицательные воздействия предприятий на окружающую среду за счёт применения научно-обоснованных технологических решений адсорбционной очистки сточных вод от фенолов модифицированным карбонатным шламом.

Объекты и методы исследования

Адсорбционная технология очистки сточных нефтесодержащих вод ТОО «Актобе нефтепереработка» осуществляется с помощью адсорбента – шлама химической водоподготовки (ХВП), который является многотоннажным отходом тепловых электрических станций, образующимся при известковании и коагуляции на стадии предварительной очистки поступающей воды.

Экспериментальные исследования проводились с карбонатным шламом Актюбинской ТЭЦ (влажность – 3%). Высушенный шлам представляет собой мелкодисперсный порошок от светло-жёлтого до бурого цвета. В процессе исследования использовали фракцию с размером частиц 0,09–0,05 мм. Рентгенографический качественный фазовый

анализ шлама проводили на дифрактометре P8 ADVANCE фирмы Bruker.

Процесс адсорбции фенола из СВ исследовали с помощью гранулированного шлама «ГрСМ-1» (фракции 0,5–2,5 мм) на лабораторной установке, которая представляет собой фильтровальную стеклянную колонку диаметром 2,5 см, высотой – 25 см. Концентрация фенола в модельном растворе составляла 1,5 мг/дм³. Она соответствует средней на входе в адсорбционный фильтр в системе очистки СВ. Высота слоя загрузки гранул «ГрСМ-1» составляет 20 см, масса – 54,38 г, скорость фильтрования – 3,5 м/ч.

Для очистки СВ от фенолов сорбционным материалом, разработанным на основе шлама ХВП, рассмотрена технологическая схема очистки, произведён расчёт адсорбционного фильтра с загрузкой карбонатного шлама в схеме очистки СВ от фенолов ТОО «Актобе нефтепереработка».

Результаты и обсуждение

Рентгенографический качественный фазовый анализ показал следующий химический состав шлама ХВП: кальцит CaCO_3 – 73%, брусит $\text{Mg}(\text{OH})_2$ – 8%, портландит $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – 1%, кварц SiO_2 – 0,5%, прочие вещества – 17,4%.

В работе [4] рассматривается возможность очистки от ионов тяжёлых металлов промышленных СВ карбонатным шламом, который рассматривается как сорбционный материал.

В статье рассмотрена принципиальная возможность очистки СВ от фенолов сорбентом, разработанным как адсорбционный материал на основе шлама ХВП. В ранних работах [5] определены технологические характеристики и адсорбционная ёмкость материала по эмульгированным и растворённым нефтепродуктам Шийского месторождения.

Влагоёмкость карбонатного шлама ХВП – 57%, что подтверждает его высокую гидрофильную способность и низкую смачиваемость неполярными соединениями. Поэтому для увеличения адсорбционной ёмкости и смачиваемости неполярными соединениями мелкодисперсного шлама разработан и исследован гидрофобный гранулированный сорбционный материал.

В качестве гидрофобизатора была выбрана жидкость «Силор» – продукт химической деструкции кремнийорганических вулканизаторов в тетраэтоксилане при наличии раствора щёлочи.

Таблица 1 / Table 1

Технологическая характеристика сорбционного материала «ГрСМ-1»
Technological characteristics of the sorption material "GrSM-1"

Характеристика / Characteristic	Значение / Value
Размер частиц, мм / Particle size, mm	0,5–2,5
Насыпная плотность, ρ_n , кг/м ³ / Bulk density, ρ_n , kg/m ³	670
Влажность, % / Humidity, %	2,5
Удельная поверхность, м ² /г / Specific surface, m ² /g	64,9
Суммарный объём пор, см ³ /г / Total pore volume, cm ³ /g	0,84
Водопоглощение, % / Water absorption, %	1,2
Адсорбционная ёмкость по иоду, % / Adsorption capacity for iodine, %	7
Адсорбционная ёмкость по метиленовому голубому, % Adsorption capacity for methylene blue, %	20

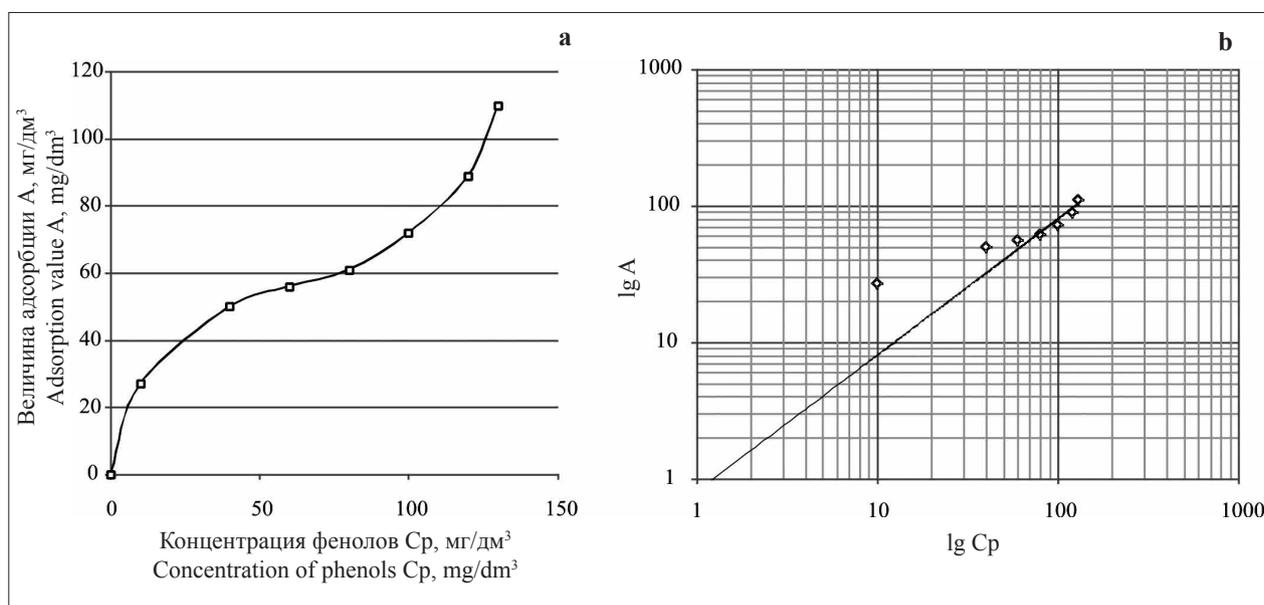


Рис. 1. Изотерма адсорбции фенола «ГрСМ-1» (а) и её вид в логарифмических координатах (б)
Fig. 1. "GrSM-1" phenol adsorption isotherm (a) and its form in logarithmic coordinates (b)

лочи, которая по своему химическому составу подобна кремнийорганическим гидрофобизирующим жидкостям.

В качестве связующего использовалось жидкое натриевое стекло. Для выбора оптимальных условий изготовления гранул материала проведены исследования зависимости суммарного объёма пор и удельной поверхности от температуры обработки гранул шлама. Максимальное значение суммарного объёма пор и удельной поверхности достигается при температуре 700 °С. После термообработки при 700 °С в течение 60 мин посредством окатывания формируются гранулы с диаметром частиц 0,5–2,5 мм. Определение удельной поверхности гранул материала проводилось с помощью порометра «Сорби-М» путём сравнения объёмов газа – азота (адсорбат), сорбируемого гранулами стандартным сорбентом – силикагелем.

Таким образом, из гранулированного гидрофобного шлама получен сорбционный материал «ГрСМ-1»: термообработанный при 700 °С в течение 60 мин, в виде гранул диаметром от 0,5 до 2,5 мм, при соотношении 1:2 со связующим жидким натриевым стеклом, пропитан 5% водной эмульсией «Силор», и высушен до постоянной массы. Определены технологические характеристики полученных гранул материала (табл. 1) [6–8].

Для определения сорбционной способности гранул «ГрСМ-1» построена изотерма адсорбции по отношению к фенолу. 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: $A = 0,28C^{0,75}$.

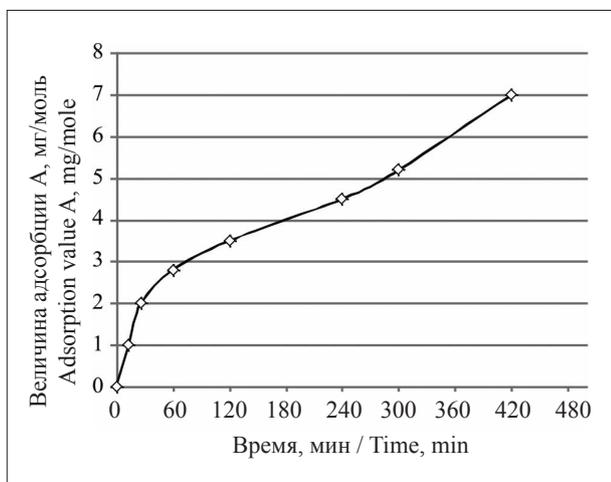


Рис. 2. Кинетическая кривая адсорбции фенола «GrSM-1»
Fig. 2. Kinetic curve for the adsorption of phenol “GrSM-1”

Для определения времени достижения адсорбционного равновесия исследована кинетика процесса адсорбции фенола гранулами материала из модельных растворов с концентрацией фенола $C_{исх} = 100 \text{ мг/дм}^3$ [9]. Время контакта гранул с модельным раствором 0,33; 0,66; 1; 2; 4; 5; 7 ч. Установлено, что адсорбционное равновесие наступает через 3,5 ч (210 мин) контакта адсорбента с адсорбатом.

Для производственных процессов наибольшее значение имеет адсорбция органических примесей в динамических условиях. Проскок воды фиксируется при концентрации фенола $0,001 \text{ мг/дм}^3$. На рисунке 3 представлена выходная кривая адсорбции фенола в динамических условиях. В ходе эксперимента определена динамическая сорбционная ёмкость (ДСЕ), полная сорбционная ёмкость (ПСЕ) «GrSM-1». Результат представлен в таблице 2.

По уравнению Шилова рассчитано время τ и коэффициент K защитного действия слоя «GrSM-1»: $\tau = 95,2 \text{ ч}$; $K = 612,6 \text{ ч/м}$ [10].

Для расчёта технико-экономических показателей предложено применение сорбента «GrSM-1» в очистной системе промышленных СВ ТОО «Актобе нефтепереработка».

Существенный и значимый расход технической воды на промышленных предприятиях наблюдается на стадиях подготовки сырой нефти к переработке, дальнейшего обезвоживания нефти и обессоливания. На первичной стадии подготовки сырую нефть с помощью насоса подают в электродегидраторы в виде смеси, которая состоит из воды и нефтепродуктов. В аппаратах-электродегидраторах под действием электрического тока производится обессоливание, также обезвоживание

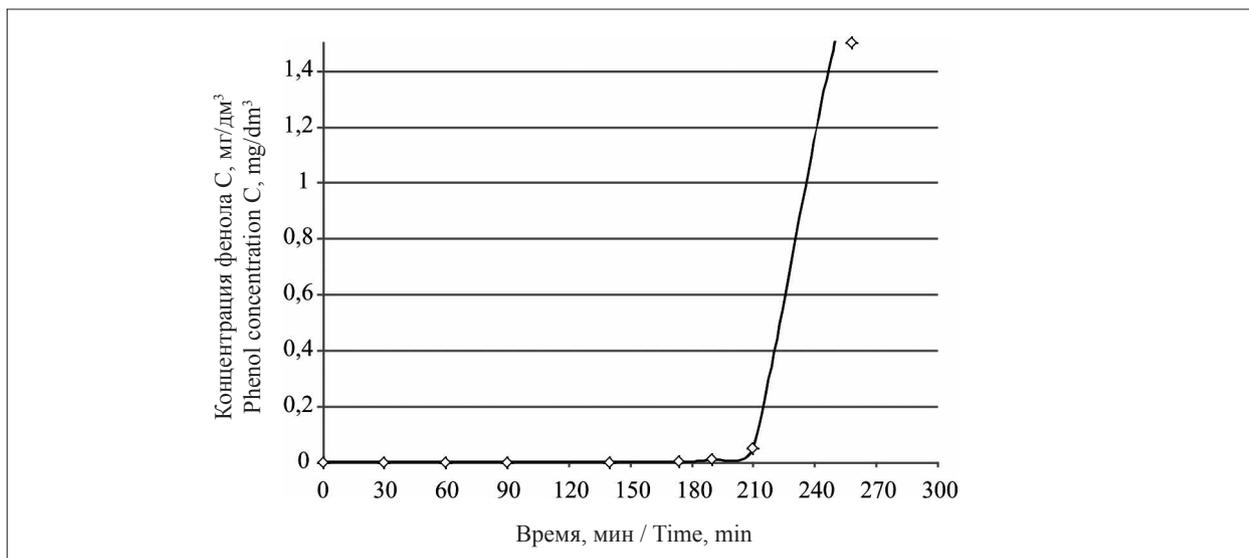


Рис. 3. Выходная кривая адсорбции фенола «GrSM-1» в динамических условиях
Fig. 3. The output curve of the adsorption of phenol “GrSM-1” in dynamic conditions

Таблица 2 / Table 2
 Значение динамической сорбционной ёмкости (ДСЕ) и полной сорбционной ёмкости (ПСЕ) «GrSM-1»
 The value of the dynamic sorption capacity (DSC) and the full sorption capacity (FSC) of “GrSM-1”

Показатель Index	Значение, мг/г Value, mg/g	Объём пропущенной воды, дм ³ Volume of past water, dm ³
ДСЕ / DSC	4,8	174,5
ПСЕ / FSC	6,9	250,4

Таблица 3 / Table 3

Характеристика сточных вод ТОО «Актобе нефтепереработка»
Description of Aktobe Oil Refinery LLP wastewater

Показатели Indicators	Единица измерения Unit of measurement	Значение Value	ПДК MPC	Нормативные документы Regulations
Водородный показатель Hydrogen exponent	ед. рН units pH	7,3±0,2	6,5–8,5	
Сухой остаток Dry residue	мг/дм ³ mg/dm ³	2300±230	–	ГОСТ 26449.1-85 GOST 26449.1-85
Общая жёсткость Totally hardness	мг-экв/дм ³ mEq/dm ³	4,6±0,7	–	
Нефтепродукты Oil products	мг/дм ³ mg/dm ³	97±24	0,1–5	СТ РК 2014-2010 ST RK 2014-2010
Анионные поверхностно-активные вещества Anionic surfactants		0,49±0,07	0,5	СТ РК 1983-2010 ST RK 1983-2010
Фенолы Phenols		0,10±0,05	0,001	ПНД Ф 14.1:2:4.182-02 PND F 14.1:2:4.182-02
N-NH ₄ ⁺		5,5±0,6	–	СТ РК ИСО 7150-1-2013 ST RK ISO 7150-1-2013
Железо общее Iron is common		2,9±0,4	2–20	ИСО 11885-2007 ISO 11885-2007
Cd		0,00010±0,00003	0,01–0,6	
Mn		0,25±0,05	–	

Примечание: СТ РК – стандарт Республики Казахстан.
Note: ST RK – Republic of Kazakhstan standard.

Таблица 4 / Table 4

Исходные данные для расчёта адсорбционного фильтра с загрузкой «ГрСМ-1»
Initial data for calculating the adsorption filter with the load of “GrSM-1”

Параметр, единицы измерения Parameter, units	Значение Value
Удельный свободный объём (порозность), ε Specific free volume (porosity), ε	0,407
Плотность сточной воды ρ _{с.в.} , кг/м ³ / Density of wastewater ρ _{w.w.} , kg/m ³	1000
Коэффициент, учитывающий форму частиц, Φ Coefficient taking into account the shape of particles, Sh	0,9
Высота загрузки Н, м / Loading height H, m	2,5
Кинематический коэффициент вязкости воды (при 20 °С), μ Kinematic coefficient of water viscosity (at 20 °C), μ	1,004·10 ⁻³
Число фильтров, n / The number of filters, n	1
Производительность фильтра Q _{пр.} , м ³ /ч (м ³ /с) Filter performance Q _{pr.} , m ³ /h (m ³ /s)	60 (0,016)
Площадь сечения фильтра S _{адс.} , м ² / Filter cross-section S _{ads.} , m ²	9,1
Насыпная плотность «ГрСМ-1» ρ _{п.} , кг/м ³ / Bulk density “GrSM-1” ρ _{n.} , kg/m ³	670
Скорость фильтрования, м/ч / Filtration rate, m/h	3,5

нефти. Вода, отделённая с электрообессоливающих установок (ЭЛОУ), направляется в специализированную канализационную сеть. В таблице 3 приведён химический состав СВ ТОО «Актобе нефтепереработка».

Для очистки СВ ТОО «Актобе нефтепереработка» от нефтепродуктов и фенолов производительностью 60 м³/с, предлагается принципиальная технологическая схема [11, 12]. В данной технологической схеме предла-

Таблица 5 / Table 5

Полученные результаты расчёта адсорбционного фильтра с загрузкой «ГрСМ-1»
The obtained results of the calculation of the adsorption filter with loading “GrSM-1”

Параметр, единицы измерения Parameter, units	Значение Value
Фиктивная скорость потока $\omega_{\text{фик}}$, м/с / Fictitious flow velocity ω_{fic} , m/s	0,0018
Истинная скорость потока $\omega_{\text{ист}}$, м/с / True flow velocity ω_{tr} , m/s	0,0044
Кажущаяся плотность адсорбента $\rho_{\text{каж}}$, кг/м ³ Apparent density of the adsorbent ρ_{app} , kg/m ³	1129,8
Удельная поверхность a_v , м ² /м ³ / Specific surface a_v , m ² /m ³	1779
Число Рейнольдса / Reynolds number	8,76
Коэффициент трения / Friction coefficient	25,1
Перепад давления насыпного слоя, Па / Fill layer pressure drop, Pa	304,3
Масса «ГрСМ-1» для загрузки одного адсорбционного фильтра, кг Weight “GrSM-1” for loading one adsorption filter, kg	15 242
Коэффициент диффузии, м ² /с / Diffusion coefficient, m ² /s	$5,201 \cdot 10^{-10}$
Кинематический коэффициент вязкости ν , м ² /с Diffusion coefficient ν , m ² /s	$1,004 \cdot 10^{-6}$
Коэффициент массоотдачи / Mass transfer coefficient	1930
Приведённый диаметр d_{Red} , м / Reduced diameter d_{Red} , m	0,0023
Коэффициент массоотдачи β , м/с / Mass transfer coefficient β , m/s	$7,3 \cdot 10^{-6}$
Объёмный коэффициент массоотдачи β_v , с ⁻¹ Volumetric coefficient of mass transfer β_v , s ⁻¹	0,012

гается в адсорбционную колонну загружать разработанный гидрофобный гранулированный материал «ГрСМ». Произведён расчёт адсорбционного фильтра с загрузкой разработанного сорбционного материала «ГрСМ-1». В таблице 4 представлены исходные данные для расчёта.

Результаты расчёта адсорбционного фильтра показаны в таблице ниже в таблице 5.

Полученные результаты расчёта адсорбционного фильтра демонстрируют высокий коэффициент очищения от фенольных соединений из промышленных СВ. Данная технология сопоставима с традиционными адсорбентами для очистки фенолсодержащих СВ и имеет высокую технологическую эффективность.

Согласно ГОСТ 24.271.26-74 «Фильтры сорбционные угольные. Конструкция и основные размеры. Технические требования», подобран адсорбционный фильтр ФСУ 3,0–0,6. Рабочая среда фильтра – вода. Загружаемый адсорбент – «ГрСМ-1». Основной конструкционный материал – сталь СтЗпс ГОСТ 380-94, распределительные устройства – сталь 12Х18Н10Т ГОСТ 5632-72, колпачки выполнены из полимеров. Габаритные размеры адсорбционного фильтра: диаметр – 3020 мм,

диаметр с учётом смотровых окон – 3580 мм, диаметр с учётом внешних трубопроводов – 3520 мм, высота – 5405 мм.

Заключение

Изотерма адсорбции гранул материала «ГрСМ-1» по отношению к фенолам относится к V типу по классификации Брунауэра, Деминга, Деминга и Теллера. S-тип изотермы указывает на присутствие микро- и мезопор, адсорбция описывается уравнением Фрейндлиха: $A = 0,28C^{0,75}$. Адсорбционное равновесие достигается при 3,5 ч контакта гранул «ГрСМ-1» с модельным раствором. При динамических условиях определения сорбционной ёмкости «ГрСМ-1» значение времени составляет $\tau = 95,2$ ч и коэффициент защитного действия слоя К равен 612,6 ч/м. Эффективность очистки составила более 90%. Произведённый расчёт адсорбционного фильтра с загрузкой «ГрСМ-1» в схеме очистки СВ от фенолов с производительностью 0,016 м³/с имеет следующие габаритные размеры 3020 x 3580 x 5405 мм.

Работа выполнена в рамках базовой части государственного задания в сфере научной деятельности (№ 13.6384.2017/БЧ).

References

1. Sun X., Wang C., Li Y., Wang W., We J. Treatment of phenolic wastewater by combined Uf and Nf/Ro processes // *Desalination*. 2015. No. 355. P. 68–74.
2. Michałowicz J., Duda W. Phenols – sources and toxicity // *Polish J. of Environ. Stud.* 2007. V. 16. No. 3. P. 347–362.
3. Mohammadi S., Kargari A., Sanaeepur H., Abbassian K., Najafi A., Mofarrah E. Phenol removal from industrial wastewaters: a short review // *Desalin Water Treat.* 2015. No. 53. P. 2215–2234. doi: 10.1080/19443994.2014.883327
4. Lupeiko T.G., Bayan E.M., Gorbunova M.O. Research of technogenic carbonate-containing waste for purification of aqueous solutions from nickel(II) ions // *Zhurnal prikladnoy khimii*. 2004. No. 2. P. 87–91 (in Russian).
5. Nikolaeva L.A., Golubchikov M.A. Purification of industrial waste water from oil products by modified sorption materials based on carbonate sludge // *Water supply and sanitary engineering*. 2016. No. 11. P. 50–57 (in Russian).
6. GOST R 51641–2000. Granular filtering materials. General technical conditions. Moskva: Standartinform, 2000. 14 p. (in Russian).
7. GOST 17219–71. Active coals. Method for determining the total pore volume by water. Moskva: Order “Badge of Honor” Publishing house of standards, 1988. 4 p. (in Russian).
8. TU 214-10942238-03-95. Assessment of the effectiveness of the adsorbent. Moskva: Standartinform, 1995. 24 p. (in Russian).
9. PND F 14.1:2:4.182-02 Procedure for measuring the mass concentration of phenols in samples of drinking, natural and waste water by the fluorimetric method on the fluid analyzer “Fluorat-02”. Moskva: OOO “Lumex”, 2002. 25 p. (in Russian).
10. Aikenova N.E., Nikolaeva L.A. Cleaning of industrial waste water from phenols // *Voprosy sovremennoy nauki i praktiki*. Universitet im. V.I. Vernadskogo. 2019. No. 3 (73). P. 9–19 (in Russian). doi: 10.17277/voprosy.2019.03.pp.009-018
11. Sewerage of settlements and industrial enterprises / Ed. V.N. Samokhin. 2nd ed. Moskva: Stroyizdat, 1981. 639 p. (in Russian).
12. Shumyatsky Yu.I. Adsorption processes: a tutorial. Moskva: RKhTU im. D.I. Mendeleeva, 2005. 164 p. (in Russian).
13. Laptev A.G. Boundary layer models and calculation of heat and mass transfer processes. Kazan: Kazanskiy universitet, 2007. 500 p. (in Russian).
14. Larin B.M., Bushuev E.N. Fundamentals of mathematical modeling of chemical and technological processes of coolant treatment at TPPs and NPPs. Moskva: MPEI, 2000. 310 p. (in Russian).