

Повышение эффективности аэробной биологической очистки нефтесодержащих сточных вод

© 2021. И. Ю. Шлёкова, к. б. н., доцент,
А. И. Кныш, к. с.-х. н., доцент, зав. кафедрой,
Омский государственный аграрный университет им. П. А. Столыпина,
644008, Россия, г. Омск, Институтская площадь, д. 1,
e-mail: iyu.shljokova@omgau.org

В статье проанализированы основные проблемы и особенности аэробной биологической очистки сточных вод нефтеперерабатывающего завода. Рекомендован биосорбционный способ интенсификации биологической очистки. Предложен контактно-проточный метод лабораторных исследований эффективности биосорбционной очистки сточных вод и представлены полученные результаты. Установлена возможность применения отходов производства в качестве альтернативных сорбентов для внесения их в систему биологической очистки как постоянно, так и периодически при ухудшении качества стоков. При добавлении в качестве адсорбента пылевидной коксовой фракции эффективность биологической очистки увеличилась по показателю «химическое потребление кислорода» в среднем на 21% и составила 80%, по содержанию нефтепродуктов – увеличилась в среднем на 15% и составила 96%. Представленные данные доказывают целесообразность внесения сорбентов, в том числе отходов производства, в аэротенки в периоды поступления сильнозагрязнённых сточных вод для создания эффективной и устойчивой системы очистки без дополнительных капитальных вложений. Добавление адсорбента в аэротенки позволит сохранить видовое разнообразие активного ила и избежать дестабилизации системы биологической очистки.

Ключевые слова: аэробная биологическая очистка, биосорбционная очистка, адсорбент, биосорбент, нефтесодержащие сточные воды, аэротенки.

Improving the efficiency of aerobic biological treatment of oily wastewater

© 2021. I. Yu. Shlekova ORCID: 0000-0002-0257-7976
A. I. Knysh ORCID: 0000-0003-1050-4504
Omsk State Agrarian University named after P. A. Stolypin,
1, Institutskaya Ploshchad, Omsk, Russia, 644008,
e-mail: iyu.shljokova@omgau.org

The main problems and features of aerobic biological wastewater treatment at the oil refinery are analyzed. For industrial sewage treatment plants, the flow of sewage with insufficient content of easily oxidizable organic matter and the periodic flow of highly polluted and toxic effluent are typical. The biosorption method of intensification, implemented on the basis of existing aerotanks is recommended. A contact-flow method of laboratory studies of the efficiency of biosorption wastewater treatment is proposed and the results obtained are presented. The possibility of using waste products as alternative sorbents for introducing them into the system of biological treatment both permanently and periodically in case of deterioration of wastewater quality is established. After adding a pulverized coke fraction as an adsorbent the efficiency of biological purification increased in terms of the “chemical oxygen consumption” by an average of 21% and amounted to 80%, and in terms of the content of oil products it increased by an average of 15% to 96%. The presented data prove the expediency of introducing sorbents, including industrial wastes, into aerotanks during periods of receipt of highly contaminated wastewater in order to create an effective and sustainable treatment system without additional capital investments. Adding the adsorbent to aerotanks will allow preserving the species diversity of activated sludge and avoiding destabilization of the biological treatment system.

Keywords: aerobic biological treatment, biosorption treatment, adsorbent, biosorbent, oily waste water, aerotanks.

Производственные сточные воды (СВ) представляют собой сложную многокомпонентную смесь переменного состава. Проблема организации эффективной очистки СВ объектов нефтехимии и нефтепереработки не утрачивает своей актуальности на протяжении многих десятилетий. Это обусловлено развитием промышленности, внедрением новых технологических процессов, активным применением современных реагентов, увеличением производственных мощностей, объёмов и номенклатуры выпускаемой продукции и, как следствие, усложнением состава СВ [1, 2].

В СВ нефтеперерабатывающих заводов (НПЗ) содержатся нефтепродукты (НП) различного строения и состава. При выборе методов очистки СВ НПЗ следует учитывать все особенности производства, наличие токсичных компонентов, а также возможность интенсификации выбранных методов [3].

В последнее время всё большее внимание учёных и специалистов привлекают способы очистки СВ, аналогичные процессам, протекающим в естественных природных условиях. К таким способам, безусловно, относится анаэробная и аэробная биологическая очистка, реализуемая в различных по конструкции и типу сооружениях. Наибольшее распространение для очистки как хозяйственно-бытовых, так и производственных СВ получила аэробная биологическая очистка. Данный способ имеет ряд преимуществ и достоинств, позволяет обеспечить очистку больших объёмов СВ с деструкцией сложных загрязнений до безопасных для окружающей среды соединений. Классическая аэробная биологическая очистка нефтесодержащих СВ в аэротенках много лет применяется на большинстве российских и зарубежных НПЗ на завершающем этапе, но фактически уже не позволяет достичь требуемой степени очистки [2, 4].

На сооружения биологической очистки исследуемого НПЗ поступает объединённый поток производственных СВ. Хозяйственно-бытовые стоки предприятия на сооружения биологической очистки не направляются. Характерной чертой очистных сооружений НПЗ является непостоянство состава стоков, обусловленное «залповыми» сбросами загрязняющих и токсичных веществ в промышленную канализацию в периоды ремонтов, изменений режима, нештатных и аварийных ситуаций на технологических установках. В такие моменты эффективность очистки на предшествующих стадиях значительно снижается, и в систему биоочистки попадают высокозагрязнённые

СВ с содержанием токсичных для активного ила (АИ) компонентов. Основная проблема в эти периоды состоит не в ухудшении качества очистки в данный момент, а в нарушении работы сложной биосистемы в целом. Ряд химических соединений, присутствующих в стоках НПЗ, может оказать негативное воздействие на микроорганизмы (МО) АИ и тем самым снизить эффективность биоочистки в целом. Ионы тяжёлых металлов (ТМ), синтетические поверхностно-активные вещества (СПАВ), трудноокисляемые углеводороды и другие соединения могут подавлять активность МО. При остром токсическом воздействии возможна даже гибель всего биоценоза [5–8].

В настоящее время существует множество методов интенсификации аэробной биологической очистки СВ: непрерывный процесс в аэротенках без рециркуляции АИ с целью направленной селекции биоценоза АИ, биоаугментация в смешанных культурах (биоценозах ила и биоплёнках), биосорбционная очистка СВ, применение систем с биоплёнкой и высокоэффективной биофильтрации с биорегенерацией сорбента, использование перспективных технологий аэрации, культивирование МО АИ и биоплёнок в отъёмно-доливном режиме [4].

Для химических и нефтехимических предприятий, в СВ которых содержатся различные органические и неорганические загрязнители, ТМ, СПАВ и другие токсичные вещества, рекомендован биосорбционный способ интенсификации биологической очистки в аэротенках [1, 9].

Для повышения экономической эффективности биосорбционной очистки СВ в качестве адсорбентов рационально использовать отходы, обладающие сорбционными свойствами. Так, например, исследована эффективность применения в качестве биосорбента золы теплоэлектростанций, карбонатного шлама химической водоочистки, недожога производства целлюлозно-бумажной и лесоперерабатывающей промышленности [6, 10–14].

Цель данной работы – исследование эффективности биосорбционного способа интенсификации аэробной биологической очистки СВ НПЗ с применением в качестве альтернативного адсорбента пылевидной коксовой фракции – отхода комплекса получения нефтяного кокса данного НПЗ.

Объекты и методы исследования

Объектом исследования являются нефте-содержащие СВ, поступающие на сооружения

биологической очистки НПЗ после предварительной механической и физико-химической очистки. В СВ НПЗ содержатся НП, фенолы, различные соли, СПАВ, соединения серы и азота.

Степень загрязнения воды органическими соединениями играет определяющую роль при анализе работы сооружений биологической очистки. Для комплексной оценки эффективности биологической и биосорбционной очистки СВ были проведены аналитические исследования проб сточной жидкости.

Определение НП проводилось по ПНД Ф 14.1:2.116-97. Содержание НП как профильного загрязнителя позволяет оценить эффективность работы очистных сооружений в целом. Также определяли косвенные показатели содержания органических загрязнений: биохимическое потребление кислорода (БПК) и химическое потребление кислорода (ХПК). Полное БПК определяли методом разбавления пробы по ПНД Ф 14.1:2:3:4.123-97, а ХПК – методом окисления сильным окислителем по ПНД Ф 14.1:2:3.100-97.

Для оценки эффективности применения биологической очистки нефтесодержащих СВ в различные периоды времени было отобрано 24 пробы сточной жидкости, поступающей в аэротенки (анализируемые образцы). Пробы отбирали в периоды повышенной нагрузки на очистные сооружения (преимущественно в периоды «залповых» сбросов): при проведении ремонтных работ на установках предприятия, остановках и пусках технологических объектов. Именно в данные моменты, как правило, резко снижается эффективность механической и физико-химической очистки.

Эффективность применения биологической очистки стоков НПЗ оценивали с помощью сопоставления двух основных показателей: БПК и ХПК. По соотношению $BPK_{\text{полное}}/ХПК$ можно оценить целесообразность и эффективность применения метода биологической очистки. Установлено, что отношение $BPK_{\text{полное}}$ к ХПК СВ, направляемых на биоочистку, должно быть более 0,5 [3]. Соотношение менее 0,5 говорит о наличии в сточной жидкости высокого содержания труднокисляемых и биологически неокисляемых веществ [5].

В рамках 1 этапа исследования были определены $BPK_{\text{полное}}$ и ХПК для проб сточной жидкости, отобранных в разные периоды на действующих очистных сооружениях, рассчитано отношение $BPK_{\text{полное}}/ХПК$, проанализированы полученные результаты и подо-

бран оптимальный способ интенсификации биологической очистки – биосорбционный.

На 2 этапе исследований изучали эффективность биосорбционной очистки СВ в лабораторных условиях. Для экспериментов была разработана лабораторная установка и методика исследований биосорбционного метода очистки. В качестве оптимального метода исследования определена контактная стабилизация, позволяющая значительно снизить трудоёмкость испытаний и получить репрезентативные результаты [2, 3].

Для лабораторных экспериментов было отобрано 8 проб СВ на действующих очистных сооружениях (место отбора – верхний канал аэротенков). Пробы отбирали в периоды «залповых» сбросов на сооружения. Они имели высокую степень загрязнения, которую оценивали по содержанию НП и значениям ХПК.

Для одного эксперимента отбирали 15 л сточной жидкости. Очистку осуществляли в двух параллельно работающих лабораторных установках. В одной проводили классическую биоочистку (в качестве контрольного опыта), во второй – биосорбционную. В рамках исследований в качестве альтернативного адсорбента в систему биосорбции вводили отход производства кокса НПЗ – пылевидную коксовую фракцию в концентрации 0,4 г/л. Эффективная концентрация адсорбента установлена опытным путём [4]. Сточные воды смешивали с АИ в режиме аэрации, затем стоки отделяли от ила отстаиванием, а отработанный ил подвергали регенерации.

В лабораторных условиях было осуществлено 8 экспериментов по биологической и 8 – по биосорбционной очистке нефтесодержащих СВ. В рамках каждого эксперимента было исследовано 3 пробы сточной жидкости: 1 проба – исходная сточная жидкость с очистных сооружений, 2 проба – стоки после очистки из лабораторного реактора биологической очистки и 3 проба – стоки после очистки из лабораторного реактора биосорбционной очистки. В пробах определяли содержание НП и значения ХПК.

Результаты и обсуждение

Результаты расчётов соотношения $BPK_{\text{полное}}/ХПК$ для анализируемых образцов СВ представлены на рисунке 1. В среднем, более чем в 70% случаев в очищаемом стоке не хватает биологически окисляемых веществ при достаточно высоком содержании трудноокисляемых и биологически неокис-

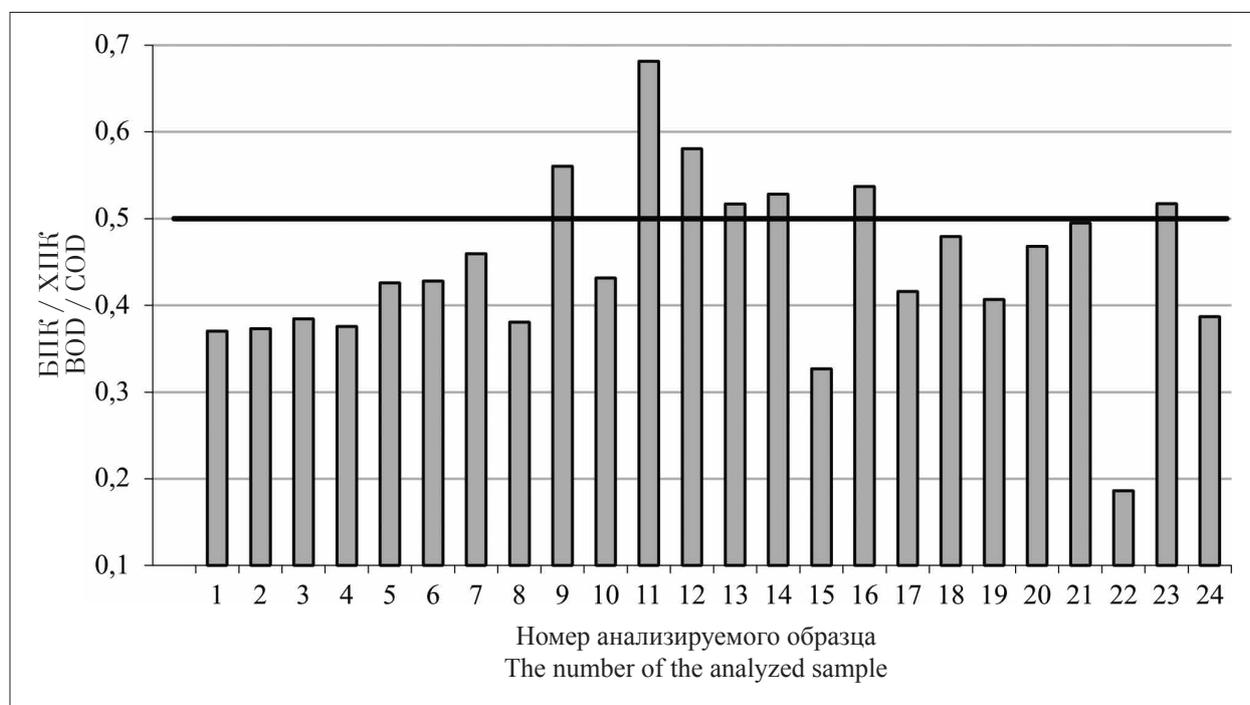


Рис. 1. Соотношение БПК и ХПК для сточных вод НПЗ
Fig. 1. The ratio of biological and chemical oxygen demand for wastewater refineries

ляемых веществ и, именно в эти моменты биологическая очистка значительно ухудшается и ингибируется.

В связи с периодичностью поступления стоков сложного состава интенсификация физико-химической очистки нецелесообразна, так как гарантировано не обеспечит в должной степени защиту системы биоочистки. Оптимальным решением представляется периодическая поддержка системы биологической очистки с помощью внесения адсорбентов.

Биосорбционный способ позволит повысить эффективность биологической очистки в аэротенках при минимальных капитальных вложениях, достигнуть стабилизации системы очистки и высоких показателей качества очищенных СВ. При этом биологическая очистка может осуществляться с добавлением активированного угля или других тонкодисперсных адсорбционных материалов: природных сорбентов (цеолит, глина, силикагель) и отходов производства (шлак, шлам, зола, пыль).

Отказаться от регенерации сорбентов и, тем самым, избежать затрат, связанных со стадией регенерации, позволяет замена дорогих угольных адсорбентов различными отходами производства, такими как зола теплоэлектростанций, карбонатный шлам химической водоочистки, недожог производства целлюлозно-бумажной промышленности. На каждом предприятии образуются отходы в

результате различных технологических процессов. На НПЗ при производстве и прокатке кокса образуется фракция, непригодная для отгрузки потребителю – пылевидная коксовая фракция.

Структура кокса, как соединения, обладающего сорбционными свойствами, характеризуется пористостью, величиной удельной поверхности, распределением объема пор по их эффективным радиусам. Установлено, что коксы обладают самыми разнообразными порами, начиная от самых мелких, диаметр которых сравним с размерами молекул адсорбируемых паров, и заканчивая очень крупными, видимыми в микроскоп. В связи с этим, коксы можно считать сорбентами с пористой структурой [15].

Содержание НП в СВ до и после биологической и биосорбционной очистки с коксовой фракцией представлено на рисунке 2.

Значения ХПК в сточных водах до и после биологической и биосорбционной очистки приведены на рисунке 3.

По результатам математической обработки полученных экспериментальных данных установлено, что на очистку поступали СВ с содержанием НП 34 ± 14 мг/л, ХПК – 531 ± 87 мгO₂/л. После биологической очистки в лабораторных условиях в СВ содержание НП составило $5,9 \pm 1,5$ мг/л, ХПК – 214 ± 31 мгO₂/л. После биосорбционной очистки

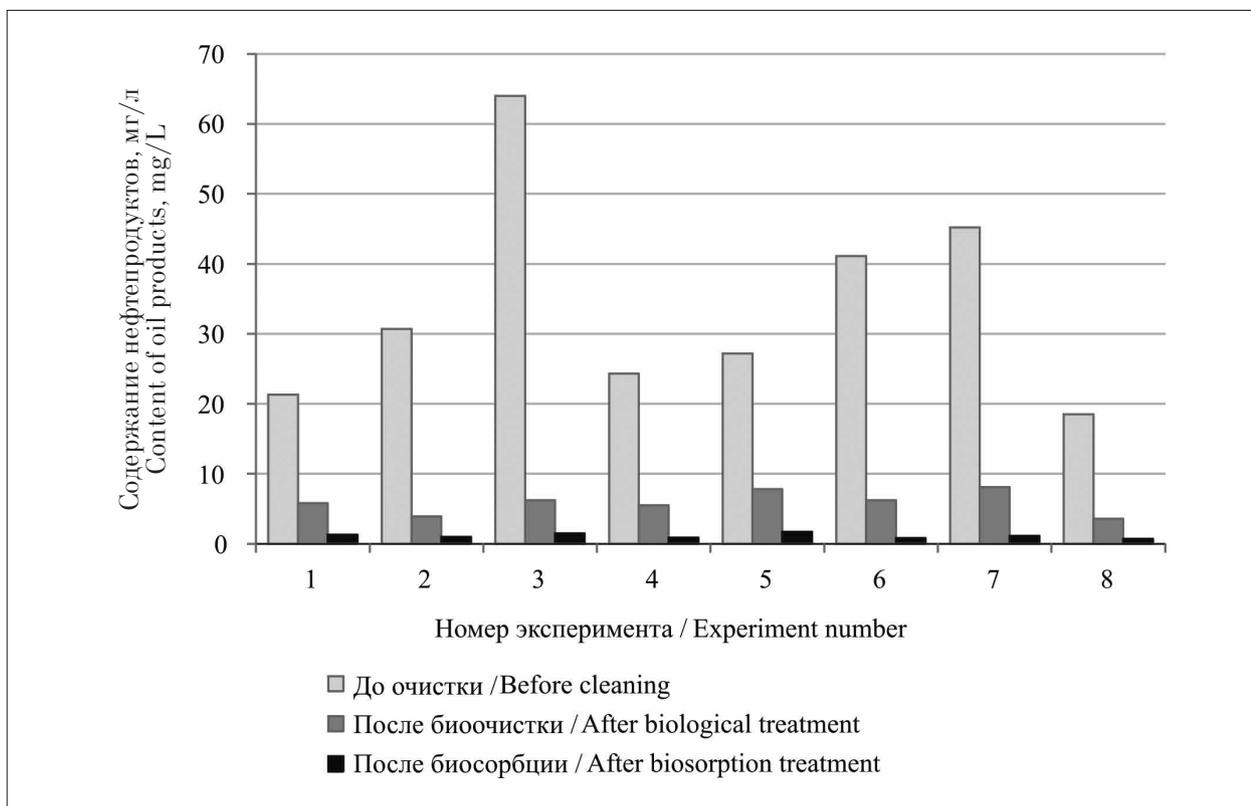


Рис. 2. Содержание нефтепродуктов в сточных водах до и после очистки
 Fig. 2. The content of oil products in the wastewater before and after treatment

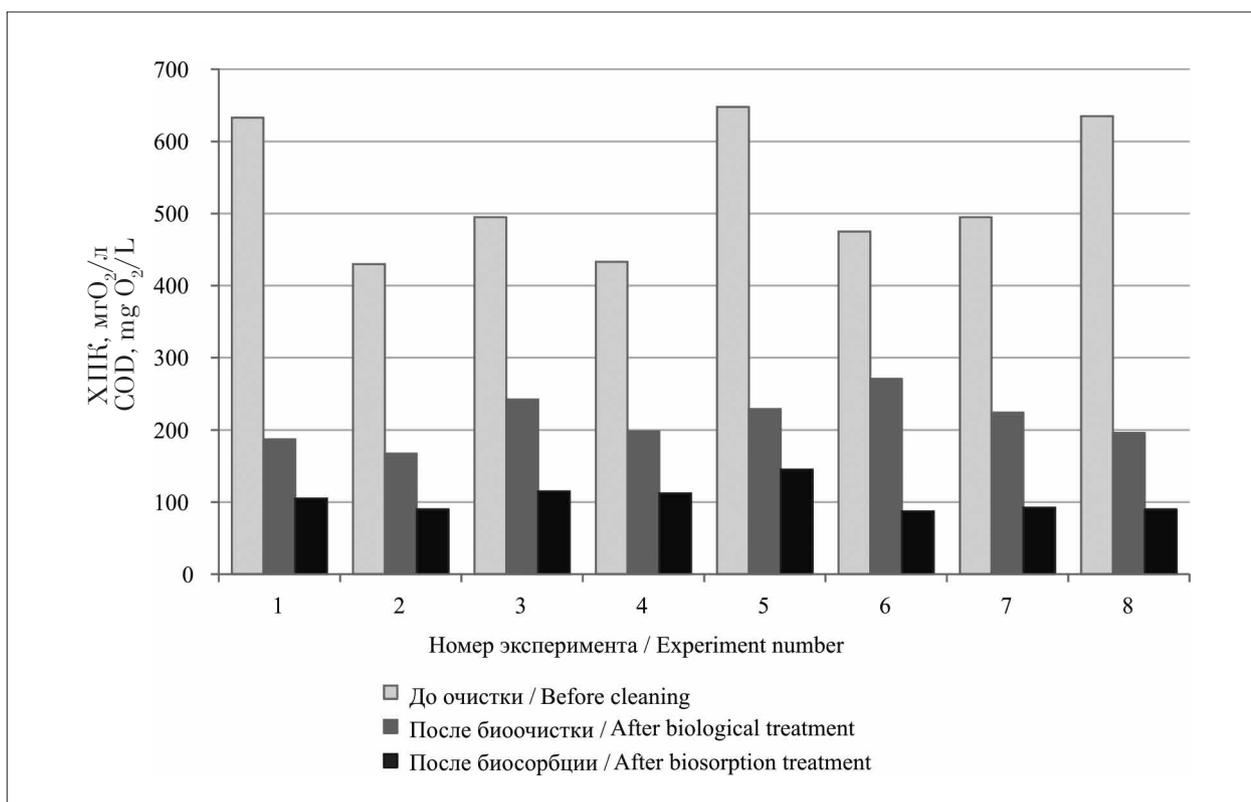


Рис. 3. Значения ХПК сточных вод до и после очистки, мг O₂/л
 Fig. 3. COD values for wastewater before and after treatment, mg O₂/L

Таблица / Table

Эффективность очистки сточных вод / The efficiency of wastewater treatment

Показатель Parameter	Эффективность биоочистки, % Efficiency of biological treatment, %	Эффективность биосорбции, % Efficiency of biosorption treatment, %
ХПК / COD	43–70	71–90
Нефтепродукты Oil products	74–86	94–98

в СВ содержание НП составило $1,1 \pm 0,3$ мг/л, ХПК – 105 ± 18 мгО₂/л.

Результаты расчёта эффективности очистки по показателю ХПК и содержанию НП приведены в таблице.

Эффективность биологической очистки по показателю ХПК в среднем составляла 59%. При внесении в систему биоочистки сорбента эффективность достигала в среднем 80%. Микробиологическая деструкция НП в реакторе биологической очистки протекала недостаточно эффективно из-за дестабилизации системы и угнетения АИ высокими концентрациями загрязнителей и не превышала в среднем 81%. При добавлении адсорбента в биореактор эффективность очистки достигала в среднем 96%, при этом по сравнению с классической биоочисткой показатели эффективности были достаточно стабильными.

Очевидно, что внесение сорбента в систему биологической очистки значительно повышает эффективность последней. В данном случае адсорбент сорбирует молекулы органических загрязнений средних размеров, а действие МО направляется на короткие молекулы, которые адсорбируются и легко метаболизируются; большие же молекулы закрепляются на хлопьях ила и впоследствии медленно метаболизируются. Так адсорбент становится по сути биосорбентом и защищает биоценоз АИ от лимитирующих количеств загрязняющих и токсичных веществ [11, 16].

По данным исследований [17], при внесении в аэротенк, работающий в «залповом» режиме, порошкообразного активированного угля в количестве 0,5 г/л степень очистки по значениям ХПК составила 66–92% (для промышленных стоков нефтепромышленного предприятия). В проведённых нами исследованиях, с применением в качестве адсорбента отхода производства кокса, степень очистки по значениям ХПК составила 74–86% при дозе сорбента 0,4 г/л. Безусловно, сорбционная активность коксовой фракции меньше, чем активность активированных углей, но, учитывая высокую стоимость товарных адсорбентов и затраты на их транспортировку, отход произ-

водства кокса можно считать альтернативным сорбентом.

Заключение

В рамках исследования выявлена основная проблема сооружений биологической очистки СВ НПЗ – периодическое поступление сильнозагрязнённых СВ с недостаточным содержанием биоокисляемой органики. Впервые проведены исследования биосорбционного метода очистки на реальных СВ нефтеперерабатывающего предприятия. В качестве альтернативного сорбента предложено использование отхода производства кокса – пылевидной коксовой фракции.

Выполненные исследования позволили обосновать эффективность и целесообразность биосорбционного способа интенсификации биологической очистки нефтесодержащих СВ в аэротенках. Установлена возможность применения отхода производства нефтяного кокса в качестве альтернативного биосорбента для внесения в систему биологической очистки. При использовании в качестве сорбента пылевидной коксовой фракции эффективность очистки по НП увеличивается в среднем на 15%, по ХПК – на 21% по сравнению с классической биологической очисткой. Высокий эффект очистки достигается за счёт сочетания адсорбции биорезистентных примесей и биохимического окисления органических веществ МО АИ.

Для нефтеперерабатывающих предприятий при «залповых» сбросах на сооружениях биологической очистки СВ целесообразно внесение в аэротенки адсорбента в концентрации 0,4 г/л. Добавление адсорбента позволит сохранить видовое разнообразие АИ и избежать дестабилизации системы биологической очистки в периоды поступления стоков сложного состава.

Применение порошкообразных адсорбентов для повышения эффективности действующих сооружений аэробной биологической очистки позволит создать высокоэффективную и устойчивую систему биосорбционной очистки без дополнительных капитальных вложений.

References

1. Sirotkin A.S., Ponkratova S.A., Shulaev M.V. Modern technological concepts of aerobic sewage treatment. Kazan: KGTU, 2002. 164 p. (in Russian).
2. Zhmur N.S. Technological and biochemical processes of wastewater treatment at facilities with aeration tanks. Moskva: AKVAROS, 2003. 512 p. (in Russian).
3. Flynn D.J. The Nalco water handbook, third edition. New York: McGraw-Hill Education, 2009. 1280 p.
4. Shlekova I.Yu., Knysh A.I. Intensification of biological treatment of industrial wastewater in aerotanks using adsorbents // Ecology and industry of Russia. 2018. V. 22. No. 6. P. 20–25 (in Russian). doi: 10.18412/1816-0395-2018-6-20-25
5. Taube P.R., Baranova A.G. Chemistry and microbiology of water. Moskva: Vysshaya shkola, 1983. 280 p. (in Russian).
6. Nurullina E.N., Sirotkin A.S., Ponkratova S.V., Shaginurova G.I., Emelyanov V.M. Intensification of biological oxidation of contaminants in the biosorption systems for wastewater purification // Biotechnology in Russia. 2002. No. 1. P. 45–51.
7. Shvetsov V.N. The development of biological methods of industrial wastewater treatment // Vodosnabzhenie i sanitarnaya tekhnika. 2004. No. 2. P. 30–33 (in Russian).
8. Al-Qodah Z. Biosorption of heavy metal ions from aqueous solutions by activated sludge // Desalination. 2006. V. 196. No. 1–3. P. 164–176. doi: 10.1016/j.desal.2005.12.012
9. Degremont company editors. Water treatment handbook. New York: Wiley & Sons, Incorporated, John, 1979. 1186 p.
10. Sirotkin A.S., Koshkina L.Yu., Axyanova A.V. About the mechanism of biological regeneration of adsorbents by wastewater treatment // ISEB'99 Meeting Biopolymer's: Abstracts. Leipzig, 1999. P. 51–52.
11. Nikolaeva L.A., Laptev A.G., Golubchikov M.A. Purification of industrial enterprises wastewater from petroleum products using new granular hydrophobic sorbents // Nature, Environment and Pollution Technology. 2015. V. 14. No. 3. P. 685–690.
12. Nikolaeva L.A., Laptev A.G., Iskhakova R.Ya. Improving the efficiency of wastewater biological treatment at chemical plants // Water Resources. 2018. V. 45. No. 2. P. 231–237. doi: 10.7868/S0321059618020098
13. Rudakova L.V., Glushankova I.S., Anfimova Yu.V. Intensification of biochemical purification of oily wastewater // Ecological management. Ways to reduce environmental stress and optimal use of natural resources: materialy mezhd. konf. Moskva: NTI-KOMPAKT, 2003. P. 72–79 (in Russian).
14. Nikolaeva L.A., Laptev A.G., Iskhakova R.Ya. Wastewater treatment of industrial enterprises using carbonate sludge // Nature, Environment and Pollution Technology. 2015. V. 14. No. 4. P. 947–950.
15. Shlekova I.Yu., Knysh A.I. Reducing emissions to the environment in the production of petroleum coke on delayed coking units // Theoretical and Applied Ecology. 2020. No. 2. P. 96–102 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2020-2-096-102
16. Nagaev V.V., Sirotkin A.S., Shulaev M.V. Implementation of the biosorption method of industrial wastewater treatment // Khimicheskaya promyshlennost. 1998. No. 10. P. 29–30 (in Russian).
17. Nagaev V.V., Sirotkin A.S., Shulaev M.V. Implementation of the biosorption method of industrial wastewater treatment // Khimicheskaya promyshlennost. 1998. No. 10. P. 29–30 (in Russian).