

DOI: 10.25558/VOSTNII.2023.48.36.011

УДК 66.067.8.081.3

© Л.А. Николаева, А.З. Сафронова, 2023

Л.А. НИКОЛАЕВА

д-р техн. наук, профессор,
заведующая кафедрой
КГЭУ, г. Казань
e-mail: larisanic16@mail.ru



А.З. САФРОНОВА

аспирант КГЭУ,
г. Казань
e-mail: shainyrova19@rambler.ru



ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ БИОЛОГИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД НА ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЯХ

В работе рассмотрены биологические очистные сооружения (БОС) предприятия ПАО «Нижнекамскнефтехим». Проведено повышение эффективности биологической очистки сточных вод с использованием сорбционных материалов. В качестве сорбционного материала предлагается использовать отход теплоэнергетики — золу – уноса ТЭС. Произведен модельный эксперимент на основе реальных сточных вод предприятия для определения эффективности комбинированной очистки сточных вод с применением золы – уноса ТЭС в качестве вторичного материального ресурса.

Ключевые слова: СТОЧНЫЕ ВОДЫ, АДСОРБЕНТ, ЗОЛА – УНОСА ТЭС, НЕФТЕПРОДУКТЫ, БИОСОРБЦИЯ.

Одной из главных задач в сфере защиты окружающей среды и рационального природопользования является охрана гидросферы от сточных вод (СВ), образованных в процессе деятельности промышленных производств и жизнедеятельности человека. Ограничениями для достижения поставленной задачи являются: повышенная фоновая концентрация загрязняющих веществ (ЗВ) в исходном водном объекте [1]; недостаточная эффективность применяемых технологических решений в сфере очистки СВ. Необходимо разрабатывать технологии, которые позволят интенсифицировать процесс органическо-

го разложения ЗВ в составе СВ, повысить эффективность очистки СВ до нормативных показателей с минимальными эксплуатационными затратами, а также с применением вторичных материальных ресурсов для комплексного снижения их антропогенного воздействия на окружающую среду.

Объектом исследования являются сточные воды предприятия ПАО «Нижнекамскнефтехим». Сточные воды предприятия ПАО «Нижнекамскнефтехим» содержат значительное количество органических загрязнителей, таких как нефть, смолы, бензол, фенолы, толуол и минеральные примеси, в число кото-

рых входят песок, кислоты, щелочи, частички глины.

На биологических очистных сооружениях (БОС) предприятия ПАО «Нижнекамскнефтехим», производительностью 154 533 дм³/сут., поступают 2 вида сточных

вод (СВ): городские коммунальные стоки, составляющих 23 % от общего объема СВ; стоки промышленных предприятий, составляющие 77 % от общего объема [2]. Технологическая схема процесса очистки сточных вод представлена на рис. 1.

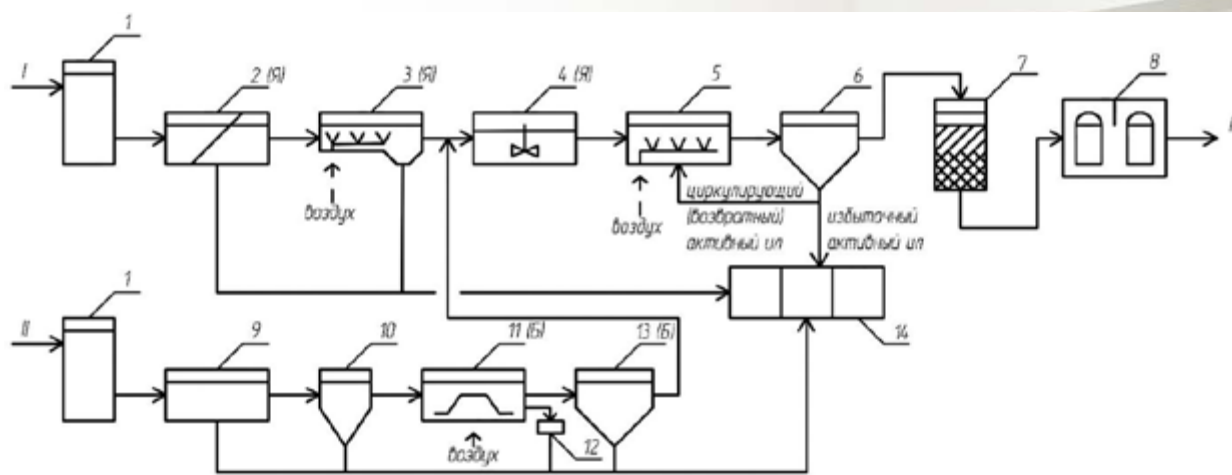


Рис.1. Технологическая схема очистки сточных вод: 1 — приемная камера; 2 — здание решеток; 3 — аэрируемая горизонтальная песколовка; 4 — смеситель бытовых и химзагрязненных стоков; 5 — аэротенки; 6 — вторичные отстойники; 7 — узел доочистки; 8 — узел обеззараживания; 9 — бассейн сбора полимерной крошки с грейферным краном; 10 — радиальные песколовки; 11 — преаэраторы со скребковым механизмом; 12 — насосная станция флотошлама; 13 — первичные отстойники; 14 — иловые площадки; Я — газоплазменные установки «Ятаган»; Б — биофильтры; I — городские коммунальные стоки; II — стоки промышленных предприятий; III — сброс в р. Каму очищенных стоков

Для определения эффективности очистки СВ с применением существующей технологической схемы был проведен качественно-количественный анализ СВ до и после очистки. Результаты анализа представлены в табл. 1.

По результатам, представленным в табл. 1, выявлено превышение в сточных водах ПДК нефтепродуктов (НП). Предлагается применение адсорбционных технологий для интенсификации процесса извлечения НП, где в качестве сорбента применяется отход теплоэнергетики — зола – уноса. Зола – уноса ТЭС является продуктом сжигания каменно-

го угля, структурно-вещественный состав которого не ограничивает его использование в качестве вторичного материального ресурса [4]. Комплексное применение биологического и адсорбционного методов позволит снизить нагрузку на микроорганизмы активного ила, что положительно скажется на эффективности очистки СВ [5]. Логистически ближайшим объектом теплоэнергетики, применяющим каменный уголь в качестве топлива, является Рефтинская ГРЭС. Химический состав золы – уноса Рефтинской ГРЭС показан в табл. 2.

Таблица 1
 Качественно-количественный состав сточных вод производственной канализации предприятия ПАО
 «Нижнекамскнефтехим» [3]

№ п/п	Наименование показателя	Значение показателя до очистки, мг/дм ³	Значение показателя после биологической очистки, мг/дм ³	Значение показателя после всей очистки, мг/дм ³	ПДК водного объекта рыбохозяйственного назначения 1 категории (Приказ Минсельхоза России от 13.12.2016 № 552), мг/дм ³
1	Нефтепродукты	не более 1500	3–5	0,5–1	0,05
2	Взвешенные вещества	до 400	20-25	4,25	4,85
3	Общее соледержание (минерализация воды)	до 5000	–	–	–
4	Хлориды Cl ⁻	до 2000	до 2000	245	300
5	Сульфаты SO ₄ ²⁻	250	250	98	100
6	Сульфиды H ₂ S	30	30	0	0
7	Поверхностно-активные вещества (ПАВ)	до 8	до 8	0,04	0,1
8	Фенолы С ₆ Н ₆ O	не более 10	2–3	0,001	0,001
9	Аммонийный азот NH ₄ ⁺	30	2,52	0,32	0,4
10	Общая жесткость (мг-экв/дм ³)	8	–	–	–
11	Общая щелочность (мг-экв/дм ³)	4	–	–	–
12	Химическое потребление кислорода ((ХПК) (мгO ₂ / дм ³))	750	324	8	6,0
13	Биохимическое потребление кислорода ((БПК ₅) (мгO ₂ / дм ³))	230	6–10	2	2,1
14	Биохимическое потребление кислорода (БПК _{полн})	305	15,39	2,9	3,0
15	Водородный показатель (рН) (ед. рН)	7–8,5	7,3	7,3	6,5–8,5

Таблица 2

Химический состав золы-уноса Рефтинской ГРЭС [6]

№ п/п	Наименование показателя	Значение показателя
1	Водородный показатель (рН) (ед. рН)	3–5
2	Оксид кремния SiO_2	59,06 %
3	Оксид алюминия Al_2O_3	25,67 %
4	Оксид железа Fe_2O_3	6,55 %
5	Оксид кальция CaO	2,29 %
6	Оксид магния MgO	0,61 %
7	Оксид калия K_2O	0,60 %
8	Оксид натрия Na_2O	0,25 %
9	Оксид серы SO_3	0,05 %

Характеристики золы – уноса Рефтинской ГРЭС показаны в табл. 3.

Таблица 3

Характеристики золы-уноса Рефтинской ГРЭС [6]

№ п/п	Наименование показателя	Значение показателя
1	Класс опасности	4
2	Удельная поверхность	280–360 м ² /кг
3	Средняя плотность	1980–2000 кг/м ³
4	Насыпная плотность	680–750 кг/м ³
5	Влажность	0,1–0,2 %
6	Удельная эффективная активность ЕРН	93–95,1 Бк/кг

Для исследования адсорбционно-биологической очистки СВ с применением золы – уноса необходимо определить эффективную дозу золы-уноса $D_3^{эф}$, мг/дм³. Концентрация нефтепродуктов в модельном растворе $C = 13,4$ мг/дм³, время проведения эксперимента — 14 часов. Результаты представлены

на рис. 2. Из графика на рис. 2 следует, что с увеличением дозы золы – уноса ТЭС концентрация растворенных НП уменьшается. Максимальное снижение концентрации и выход на плато происходит при дозе золы – уноса 60 мг/ дм³.

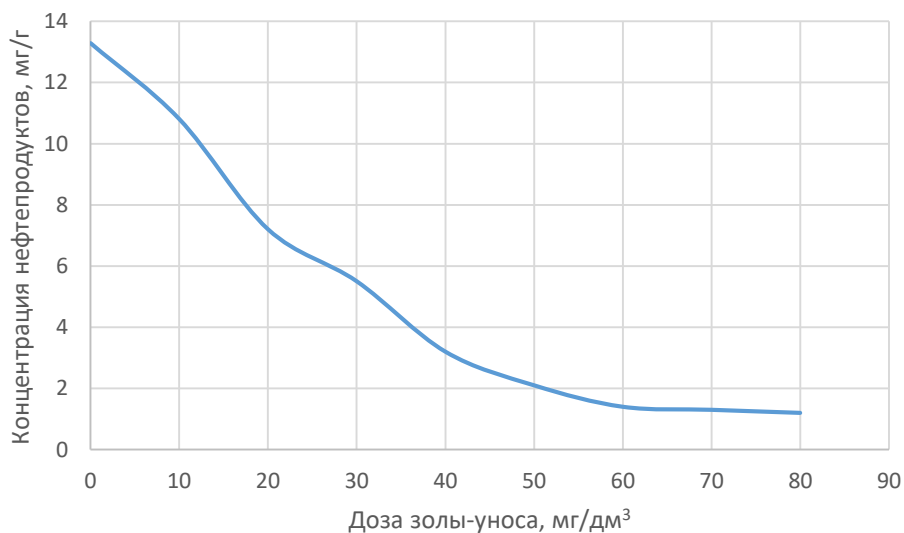


Рис. 2. Результаты определения эффективной дозы золы-уноса ТЭС для очистки сточных вод от нефтепродуктов

При оценке эффективности золы – уноса ТЭС как адсорбента определяется его адсорбционная емкость по отношению к растворенным нефтепродуктам. При концентрации нефтепродуктов в модельном растворе $C = 13,4$, мг/дм³, адсорбционная емкость A , мг/г, составляет 12,2 мг/г. В статических условиях построена изотерма адсорбции растворенных нефтепродуктов золой – уноса ТЭС (рис. 3).

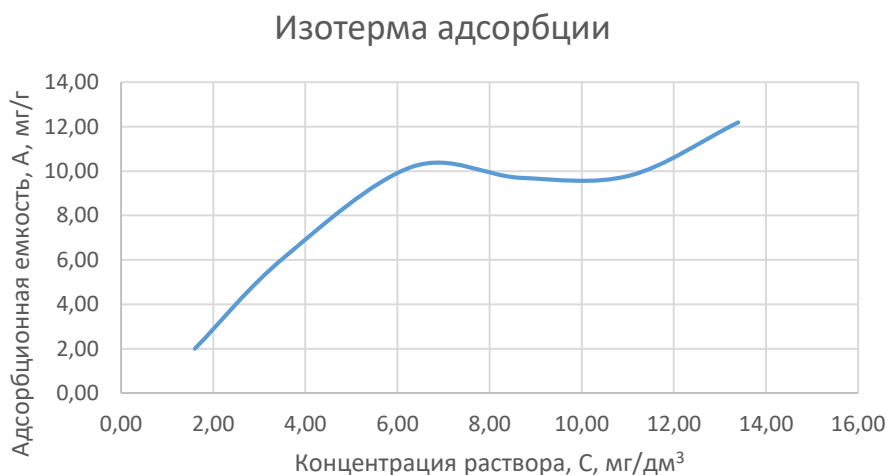


Рис. 3. Изотерма адсорбции растворенных нефтепродуктов

Изотерма адсорбции относится к V типу по классификации БЭТ. Подобный S-образный тип изотермы встречается в присутствии микро и мезопор в сорбционном материале. Изотерма описывается уравнением $A=C^{0,96}$.

Для определения преимущества адсорбционно-биологической очистки сточных вод над биологической очисткой был про-

веден модельный эксперимент на реальных СВ предприятия ПАО «Нижекамскнефтехим». Лабораторная установка биологической очистки СВ представляет собой упрощенную модель сооружения биологической очистки и состоит из опытного аэротенка и опытного вторичного отстойника (рис. 4, 5).

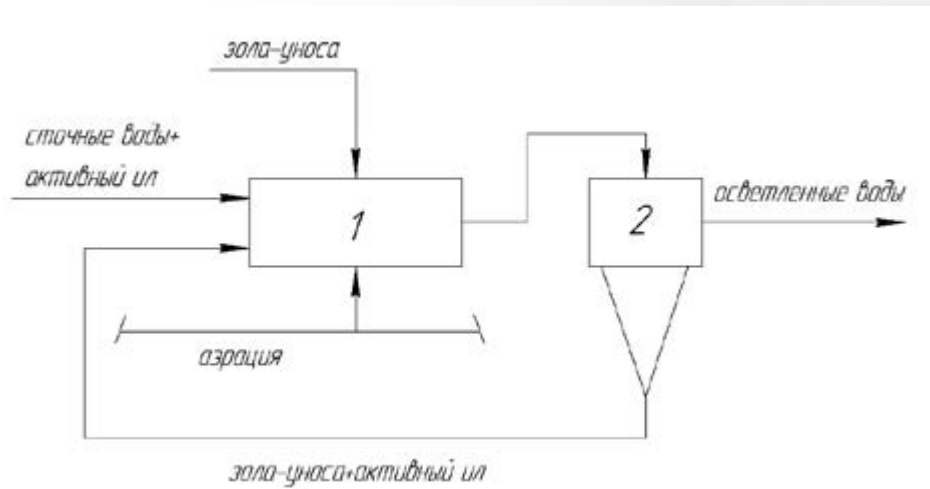


Рис. 4. Схема лабораторной установки адсорбционно-биологической очистки СВ с золой – уноса в качестве сорбента: 1 — опытный аэротенк, 2 — опытный вторичный отстойник



Рис.5. Лабораторная установка очистки сточных вод (опытный аэротенк и вторичный отстойник)

Концентрации для биологической очистки сточных вод: растворенных нефтепродуктов — 1328 мг/дм³, активного ила — 2 мг/дм³, растворенного кислорода — 1–3 мг/дм³. Концентрации для адсорбционно-биологической очистки сточных вод: доза золы – уноса ТЭС — 60 мг/дм³, растворенных нефтепродуктов

— 1328 мг/дм³, активного ила — 2 мг/дм³, растворенного кислорода — 1–3 мг/дм³. Концентрацию нефтепродуктов определяли каждые 4 часа и через 14 часов с начала проведения эксперимента. Результаты представлены в табл. 4 и на рис. 6.

Таблица 4

Количественные показатели СВ по НП до и после проведения эксперимента

№п/п	Наименование показателя	Значение показателя до очистки, мг/дм ³	Значение показателя после очистки, мг/дм ³	Эффективность очистки
Биологическая очистка	Нефтепродукты	1328	173	87 %
Биосорбционная очистка	Нефтепродукты	1328	53	96 %

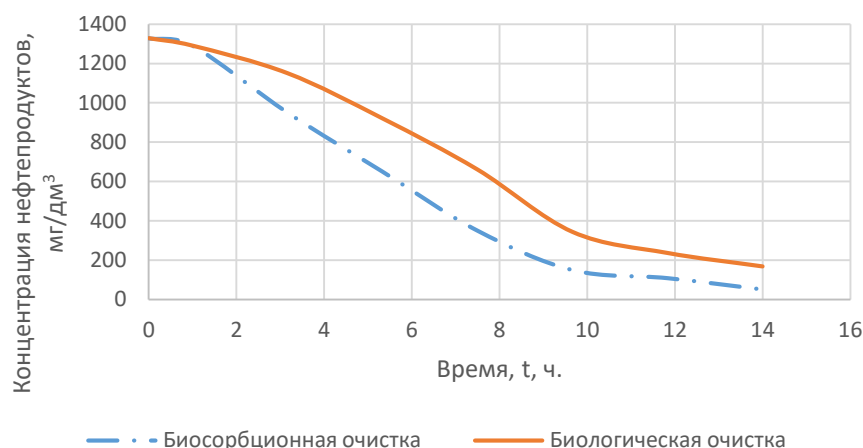


Рис. 6. Кинетические кривые биологической и адсорбционно-биологической очистки сточных вод по нефтепродуктам

Адсорбционно-биологическая очистка сточных вод превосходит по эффективности традиционную биологическую очистку сточных вод на 9 %. Процесс адсорбционно-биологической очистки реализуется в первые 8 часов контакта золы – уноса со сточной водой, далее изменение параметров изменяются незначительно. Резкое снижение концентрации растворенных нефтепродуктов в первые

часы свидетельствуют о протекании физической адсорбции. Дальнейшее плавное снижение обусловлено биологическим окислением.

При использовании золы – уноса ТЭС вероятно изменение состава сточных вод, следовательно, осветленные сточные воды контролировались по остаточным концентрациям диоксида кремния SiO_2^- , алюминия Al^{3+} , уровню pH (табл. 5).

Таблица 5

Показатели качества осветленной воды после адсорбционно-биологической очистки

Показатель	Ед. измерения	Значение	ПДК водного объекта рыбохозяйственного назначения 1 категории (Приказ Минсельхоза России от 13.12.2016 № 552), мг/дм ³
SiO_3^{2-}	мг/дм ³	0,94	10,00
Al^{3+}	мг/дм ³	0,03	0,04
pH		7,2	6,5-8,5

При введении дозы золы – уноса ТЭС в количестве 60 мг/дм³, концентрации диоксида кремния SiO₃²⁻, алюминия Al³⁺ и уровень рН соответствуют нормативным требованиям [3], превышений не наблюдается.

Высокие значения показателя илового индекса являются одной из проблем эксплуатации биологических очистных сооружений. В работе проведен контроль изменения взвешенных веществ и илового индекса от введенной дозы золы – уноса ТЭС. Зола – уноса повышает эффективность очистки сточных вод по взвешенным веществам, так как происходит соосаждение части активного ила. После отстаивания концентрация взвешенных веществ не превышает ПДК водного объекта рыбохозяйственного назначения I категории. Значительное содержание Ca²⁺ в химическом составе золы – уноса ТЭС формирует жесткую механическую структуру осадка, способствует электростатическому взаимодействию с активным илом.

Микроскопирование активного ила показало присутствие значительного количества флокулообразующих бактерий *Zoogloea ramigera*, коловраток *Rotaria rotatoria* и реснитчатых инфузорий *Vorticella campanula*, что свидетельствует об эффективном протекании биологического окисления.

На базе проведенных исследований предложено усовершенствование существующей технологической схемы очистки сточных вод ПАО «Нижекамскнефтехим». Зола – уноса ТЭС автотранспортом подается в приемный бункер, откуда поступает в формирующий питатель, равномерно распределяющий материал по ленточной сушилке, которая выполнена в виде многоуровневой перфорированной транспортной ленты. Далее зола – уноса поступает на измельчитель-дезинтегратор, где размалывается до размеров не более, чем 0,5 мм и направляется в бункер золы – уноса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Падемирова Р.М., Донскова Ю.В., Смирнова Н.Н. Качество поверхностных вод в районе г. Набережные Челны Республики Татарстан // Евразийский Союз Ученых. № 31 (2). 2016. С. 25–27.

Подготовленный материал направляется на разбрасыватель, предназначенный для внесения золы по всей длине аэротенка. Дозирование массового расхода добавочного ила производится по формуле:

$$D_3^{\text{доб}} = (1 - R_i) * D_3^{\text{эф}} * q_i,$$

где $D_3^{\text{доб}}$ — массовый расход добавочного ила, кг/сут.; R_i — степень рециркуляции золы-уноса и активного ила; $D_3^{\text{эф}}$ — эффективная доза золы-уноса, кг/м₃; q_i — расход сточных вод, м³/сут.

ВЫВОДЫ:

1. Эффективная доза золы – уноса в качестве сорбента для очистки сточных вод $D_3^{\text{доб}}$, мг/л, составляет 60 мг/дм³;

2. Адсорбционная емкость золы – уноса ТЭС по растворенным нефтепродуктам составляет 12,2 мг/г;

3. Адсорбционно-биологическая очистка сточных вод превосходит по эффективности традиционную биологическую очистку сточных вод на 9 %;

4. Вторичное загрязнение сточных вод при использовании золы – уноса ТЭС соединениями кремния, алюминия не наблюдается. Уровень рН осветленных сточных вод находится в нормативных значениях для водоемов I категории рыбохозяйственного назначения;

5. Предложено практическое применение адсорбционно-биологической очистки сточных вод на примере очистных сооружений ПАО «Нижекамскнефтехим».

Таким образом, доказана эффективность применения адсорбционно-биологической очистки сточных вод от растворенных нефтепродуктов. По результатам проведенного эксперимента, подтверждена возможность использования вторичного материального ресурса (золы-уноса ТЭС) в качестве сорбента на промышленных предприятиях.

2. Николаева Л.А. Адсорбционная очистка промышленных сточных вод модифицированным карбонатным шламом: дисс. на соискание ученой степени докт. техн. наук / Николаева Лариса Андреевна. Казань, 2016. 267 с.

3. Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения: приказ Министерства сельского хозяйства РФ от 13 декабря 2016 г. № 552. URL: <https://docs.cntd.ru/document/420389120> (дата обращения: 28.12.2022).

4. Бариева Э.Р., Королев Э.А., Серазеева Е.В. Состав и строение золы-уноса ТЭЦ // Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики. 2012. № 5–6. С. 109–113.

5. Сироткин А.С., Шулаев М.В., Понкратова С.А., Нуруллина Е.Н., Емельянов В.М. Биосорбционные технологии очистки сточных вод // Вестник Казанского технологического университета. 2010. № 6. С. 65–75.

6. Онищук В.И., Лазарова Ю.С., Евтушенко Е.И. Оценка возможности использования золы Рефтинской ГРЭС в производстве непрерывного стекловолокна // Вестник БГТУ имени В. Г. Шухова. 2021. № 5. С. 71–81.

DOI: 10.25558/VOSTNII.2023.48.36.011

UDC 66.067.8.081.3

© L.A. Nikolaeva, A.Z. Safronova, 2023

L.A. NIKOLAEVA

Doctor Engineering Sciences, Professor,
Head of the Department
KSPEU, Kazan
e-mail: larisanik16@mail.ru

A.Z. SAFRONOVA

Graduate Student
KSPEU, Kazan
e-mail: shainyrova19@rambler.ru

IMPROVING THE EFFICIENCY OF BIOLOGICAL WASTEWATER TREATMENT AT INDUSTRIAL PLANTS

The work considers biological treatment facilities of PJSC «Nizhnekamskneftekhim». Increased efficiency of biological treatment of wastewater using sorption materials. As sorption material, it is proposed to use waste of thermal energy — fly ash of TPP entrainment. A model experiment was carried out on the basis of real wastewater of the enterprise to determine the effectiveness of combined wastewater treatment using fly ash of TPP entrainment as a secondary material resource.

Keywords: WASTE WATER, ADSORBENT, FLY ASH OF TPP, PETROLEUM PRODUCTS, BIOSORPTION.

REFERENCES

1. Pademirova R.M., Donskova Yu.V., Smirnova N.N. The quality of surface waters in the area of Naberezhnye Chelny of the Republic of Tatarstan // Eurasian Union of Scientists [Evrazijskij soyuz uchenyh]. No. 31 (2). 2016. P. 25–27. [In Russ.].

2. Nikolaeva L.A. Adsorption treatment of industrial wastewater with modified carbonate sludge: dissertation for the degree of Doctor of Technical Sciences / Nikolaeva Larisa Andreevna. Kazan, 2016. 267 p. [In Russ.].

3. On approval of water quality standards of water bodies of fishery significance, including standards for maximum permissible concentrations of harmful substances in the waters of water bodies of fishery significance: Order of the Ministry of Agriculture of the Russian Federation No. 552 dated December 13, 2016. URL: <https://docs.cntd.ru/document/420389120> (accessed: 12/28/2022). [In Russ.].

4. Barieva E.R., Korolev E.A., Serazeeva E.V. Composition and structure of fly ash of CHP // News of higher educational institutions. Energy problems [Izvestiya vysshih uchebnyh zavedenij. Problemy energetiki]. 2012. No. 5–6. P. 109–113. [In Russ.].

5. Sirotkin A.S., Shulaev M.V., Pankratova S.A., Nurullina E.N., Emelyanov V.M. Biosorption technologies of wastewater treatment // Bulletin of Kazan Technological University [Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta]. 2010. No. 6. P. 65–75. [In Russ.].

6. Onishchuk V.I., Lazareva Yu.S., Yevtushenko E.I. Evaluation of the possibility of using Reftinskaya state district power station ash in the production of continuous fiberglass // Bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov [Vestnik BGTU imeni V.G. Shuhova]. 2021. No. 5. P. 71–81. [In Russ.].

**Оформление подписки на журнал «Вестник Научного центра
ВостНИИ по промышленной и экологической безопасности»
осуществляется через Агентство подписки «Урал-Пресс Сибирь»**

Подписной индекс 80814