

Дао Линь Тхи Тху, Т. В. Григорьева, Нго Куен Куи,
О. И. Якушева, В. Н. Никонорова, О. Н. Ильинская

УСТРАНЕНИЕ ПЕНООБРАЗОВАНИЯ В БИОРЕАКТОРЕ УСТАНОВКИ ОЧИСТКИ НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ СТОЧНЫХ ВОД

Ключевые слова: нефтехимические сточные воды, биологическая предочистка, пенообразование, pH, реагенты, биореактор, стирол, окись пропилена.

В работе описана установка предварительной биологической очистки нефтехимических сточных вод производства стирола и окиси пропилена. Определены величины нагрузки по органическим загрязнениям и pH поступающих в биореактор сточных вод. Проанализирована зависимость пенообразования от различных параметров установки предочистки для управления исследуемым процессом. Для этого измеряли высоту слоя пены, образующейся в стеклянной колонке при аэрировании воздухом проб необработанных сточных вод и сточных вод в биореакторе. Показано, что процесс пенообразования возрастает при увеличении pH стоков и содержания загрязнения в сточных водах. При повышении количества биомассы эффективность предобработки увеличивается. С другой стороны количество биомассы выше 0.12 ед. по оптической плотности при 590 нм может способствовать усилению пенообразования и снижению эффективности процесса предочистки.

Keywords: petrochemical wastewater, biological pre-treatment, foaming, pH, reagents, bioreactor, styrene, propylene oxide

This paper described the apparatus for biological pre-treatment of petrochemical wastewater that is collected from styrene and propylene oxide production. The values of organic contaminants loading and the pH of the incoming wastewater to the bioreactor are determined. The dependence of the foam layer height on various parameters of pre-treatment installation is analyzed to manage investigated process. For this purpose we measured height of the foam layer which is generated in a glass column by aerating samples of untreated wastewater and wastewater in the bioreactor by air. It is shown that the foaming process increases with increasing pH of wastewater and content of wastewater contamination. Increasing quantity of biomass allows increasing pretreatment efficiency. On the other hand the amount of biomass above 0.12 units by optical density at 590 nm can lead to increase the foaming, which reduces the pretreatment efficiency.

Введение

В 2010 году почти все крупнейшие компании в отрасли нефтехимической промышленности сообщили о росте вложений в основные средства, в результате чего крупные проекты получили свое развитие. При этом производство нефтехимической продукции в России выросло на 20% [1]. Рост промышленности сопровождается образованием значительного количества отходов, т.к. на производство промышленной продукции расходуется всего 1/3 потребляемых сырьевых ресурсов, а 2/3 утрачивается в виде побочных продуктов и отходов [2]. Усиление техногенного воздействия на природную среду уже породило ряд экологических проблем [3,4]. Каждая тонна нефти покрывает тонкой пленкой 12 км² водной поверхности и загрязняет до миллиона тонн воды [2].

Важной особенностью сточных вод является присутствие специфических соединений. В связи с ростом и расширением нефтехимической отрасли возрастает антропогенная нагрузка на водные экосистемы [5-8]. Проблему очистки сбрасываемых отходов не всегда удается решить стандартными методами, особенно в случае промышленных сточных вод, и тем более нефтехимических. Поэтому необходимо разрабатывать и внедрять новые производительные и экономически выгодные технологии очистки сточных вод, которые способны привести

характеристики сбрасываемой жидкости к допустимому уровню.

Все способы очистки можно разделить на биологические (механические, физические, химические) и биологические [9]. Наиболее распространенные физико-химические методы дорогостоящи и менее эффективны по сравнению с биологическими методами очистки. Сточные воды нефтехимических и нефтеперерабатывающих комплексов, кроме высокой концентрации органики, имеют в своем составе токсичные и высокотоксичные соединения, что сильно затрудняет использование биологической очистки [10, 11].

На многих станциях очистки сточных вод и во многих производственных процессах возникают проблемы, вызванные пеной, которая образуется в сточных водах или потоках производственных вод, текущих через систему. Пена может возникнуть в любом водном потоке, содержащем загрязнители или добавки, понижающие поверхностное натяжение потока [12-14]. Проблемы пенообразования часто возникают, когда сточные воды или потоки технологических вод подвергаются операциям типа аэрации, которая увеличивает общую площадь соприкосновения системы газ/жидкость [12]. Такое увеличение возникает всякий раз, когда жидкость разбрызгивают или когда в жидкость вводят газ. Процессы, вызывающие эти эффекты, включают в себя: механические (создание турбулентного течения, откачку, аэрацию), биологические (ферментацию) и

химические процессы (окисление, газификацию, дистилляцию, отгонку растворителя и реакции газообразования).

Пена в сточных водах или в технологических водах может наносить ущерб процессам системы, таким, как откачка, перемешивание, дистилляция, химические реакции, теплопередача, испарение, седиментация и т.д. [12].

Пена является сложной и непредсказуемой проблемой для многих водоочистных сооружений по всему миру вследствие снижения эффективности водоочистной станции. Поскольку пена содержит большое количество бактерий, переносимых по воздуху, при переливании через край резервуара она может стать опасной для здоровья и безопасности персонала, особенно когда водные среды являются высоко кислотными или щелочными [14].

Таким образом, данное исследование было посвящено обобщению эксплуатации установки предварительной биоочистки сточных вод производства окиси пропилена со стиролом, уточнению параметров обработки стоков, а также выяснению влияния различных параметров на пенообразование, для поиска контроля над пенообразованием и повышения эффективности процесса предобработки сточных вод.

Материалы и методы исследования

Объектом исследования служили сточные воды совместного производства стирола с окисью пропилена (СОП) комплекса ОАО «Нижекамскнефтехим» («НКНХ»). Пробы отбирали при поступлении сточной воды в биореактор и в самом биореакторе.

ОАО «НКНХ» – крупнейший в Российской Федерации производитель ряда нефтехимических продуктов, к числу которых относятся стирол и окись пропилена [15]. При совместном производстве СОП образуется большое количество концентрированных сточных вод, содержащих исходные, промежуточные и побочные ароматические соединения, а также производные алифатических углеводов, в том числе альдегиды, кетоны, спирты, и органические кислоты, которые образуются на всех стадиях процесса. Некоторые из этих побочных продуктов отделяются от целевых продуктов с помощью чистой воды, а органические кислоты нейтрализуются с использованием щелочных водных растворов, таких, как раствор гидроксида натрия и/или раствор бикарбоната натрия. Состав сточных вод отражает характер сырья, совокупность целевых и побочных продуктов и особенности технологических режимов. По технологической схеме поступающая сточная вода подвергается предочистке в двух биореакторах суспендированной и иммобилизованной микрофлорой, а затем становится пригодной для поступления в общезаводскую классическую очистительную систему – аэротенк.

В ОАО «НКНХ» разработана и внедрена в промышленном масштабе биотехнология очистки

концентрированных сточных вод производства стирола, содержащих фенол, стирол, ацетофенон и другие компоненты. Установка очистки производственных концентрированных сточных вод включает 2 блока: блок подготовки воды к биологической очистке и блок биологической очистки. Первый блок состоит из последовательно расположенных по направлению движения обрабатываемой жидкости теплообменника, узла нейтрализации и узла подачи биогенных веществ. Второй блок включает ферментер для наращивания специализированной биомассы и узел очистки воздушных выбросов, включающий биофильтр, соединенный с биореактором [16].

На установке биологической очистки в настоящее время обрабатывается 13-17 м³/ч сточных вод процесса СОП. Для очистки стоков используется специализированное микробное сообщество, селекционированное для задачи очистки концентрированного стока производства СОП.

Химическое потребление кислорода (ХПК) определяли стандартным методом [17]. Показатель рН поступающих сточных вод определяли потенциометрическим способом с помощью иономера универсального ЭВ-74 с использованием стеклянного электрода [18].

Рост бактериальных культур определяли по изменению оптической плотности, которую оценивали с помощью фотоэлектрического колориметра при длине волны 590нм.

Измерение высоты пены, образующейся в стеклянной колонке при аэрировании проб необработанных сточных вод и стоков в биореакторе воздухом с постоянным расходом в течение двух минут проводили с помощью линейки, градуированной в миллиметрах [19].

Анализ влияния различных параметров процесса предочистки на уровень пенообразования проводили в лабораторных условиях.

Результаты и обсуждение

Опыт эксплуатации установки биоочистки сточных вод производства СОП показал, что периодически работу установки затрудняет сильное вспенивание биомассы. Пена препятствует нормальному отводу отработанного воздуха. За счет выноса биомассы в пенный слой снижается ее концентрация в глубине реактора и ухудшается процесс очистки [12].

С целью контроля пенообразования изучали влияние рН сточных вод и концентрации биомассы на способность стоков к пенообразованию. На рис. 1 представлены данные по высоте слоя пены, образующейся в стеклянной колонке при аэрировании проб сточной воды из биореактора воздухом с постоянным расходом в течение двух минут в зависимости от рН среды.

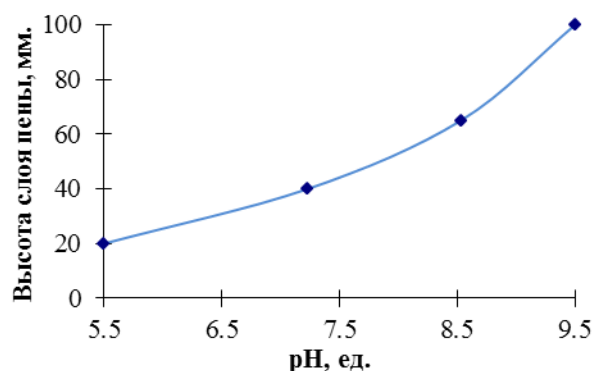


Рис. 1 – Зависимость высоты слоя пены от величины pH среды

Следует отметить, что в кислой среде при pH = 5,5 – 6,5 высота пенного слоя была наименьшей, при этом пена была неустойчивая. В случае, когда pH варьировал от 6,5 до 7,5, высота слоя пены увеличивалась более чем в 2 раза. В щелочной среде происходило резкое увеличение высоты пенного слоя (рис.1). В этом случае устойчивость пены возрастала.

Высота слоя пены зависит не только от pH, но и от содержания примесей, содержащихся в сточной воде. Органические соединения в потоке раствора вызывают значительные проблемы, связанные с пенообразованием, что наносит ущерб процессам системы [13,14].

На рис. 2 представлены данные по высоте слоя пены в зависимости от значения pH и содержания загрязнителей 2-х растворов. Первый состоит из стоков в биореакторе с добавлением поступающей сточной воды в объемных соотношениях 20:1, тогда как второй раствор – стоки в самом биореакторе. ХПК поступающей в биореактор сточной воды составлял 16300 мг O₂/л, а ХПК сточной воды биореактора составлял 7100 мг O₂/л.

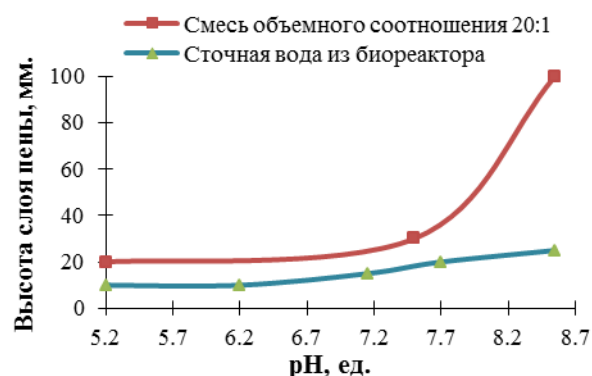


Рис. 2 – Зависимость высоты слоя пены от pH и содержания органических загрязнителей сточных вод

Рисунок 2 наглядно демонстрирует, что чем больше в смеси содержания органических соединений, тем сильнее пенообразование.

Кроме pH и состава сточных вод, пенообразование и зависит от содержания

биомассы, участвующей в процессе предочистки сточных вод в биореакторе.

Способность к пенообразованию сточной воды биореактора в интервале pH 7,1 – 7,2 в зависимости от концентрации биомассы представлена на рис. 3. Как видно из рисунка, с увеличением концентрации роста бактериальных культур до 0,06 ед. высота пены не возрастала. В случае, когда концентрация биомассы варьировала от 0,06 ед. до 0,12 ед. не происходило увеличение высоты слоя пены. При дальнейшем увеличении концентрации биомассы начиналось резкое увеличение пенообразования.

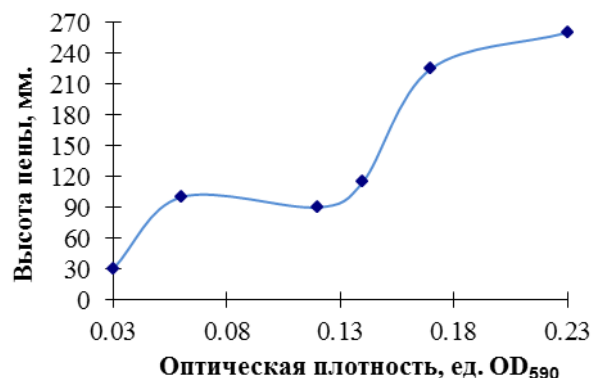


Рис. 3 – Зависимость высоты слоя пены от концентрации биомассы

Таким образом, исходя из полученных результатов следует, что пенообразование усиливается в зависимости от следующих факторов: сдвиг pH среды в биореакторе в щелочную область (от 7,5 ед. pH и выше); увеличение в сточной воде содержания загрязнений и повышение концентрации биомассы свыше 0,12 ед. по оптической плотности при 590 нм.

Учитывая эти факторы, во избежание пенообразования рекомендовали несколько вариантов решения, первое из которых в настоящее время уже внедрено в ОАО «НКНХ» для предварительной обработки нефтехимических сточных вод производства СОП [20]. Высокощелочные образующиеся сточные воды, pH которых достигал 12, перед поступлением в реактор нейтрализовали до 7,5.

Кроме того, применяемые в практике очистки сточных вод меры по предупреждению пенообразования разделяются на три основные группы: способ предварительного удаления из воды синтетически активных веществ или других компонентов, обуславливающих образование устойчивой пены; способ предотвращения пенообразования путем применения противопенных добавок, способы разрушения пены – гидравлические, электрические, термические, химические и др.

Вещества, используемые для ослабления пенообразования, часто являются более эффективными в нейтральных или слабощелочных или слабокислых средах, чем в высокощелочных водных средах. Эффективные противопениватели в пенящейся среде должны быть нерастворимыми,

но все же дисперсными, пригодными для регулирования пены в течение продолжительного периода времени, и не иметь отрицательного влияния на процессы, протекающие по направлению потока. Рекомендуются для предотвращения пенообразования дозы рабочих растворов пеногасителей не являются токсичными для микроорганизмов активного ила и практически не повышают БПК обрабатываемой сточной воды.

Известные технологии контроля над пенообразованием в сточных водах осуществляются добавлением к системе эффективного количества реагентов, в состав которых входят полиалкиленгликоль, полиалкоксилаты жирные спирты, блок-сополимер этоксилат или пропиоксилат, полибутен, поверхностно-активные вещества, такие как эфир полиэтиленгликоля и диалкилфталат [12].

Однако использование реагентов для предотвращения пенообразования дает свои результаты только на короткий период времени, активность таких веществ со временем снижается, вследствие чего необходимо непрерывно применять эти реагенты в течение процесса предобработки сточных вод.

Заключение

Пенообразование большей частью зависит от величины pH сточной воды, заметно увеличиваясь при ее повышении, от дозы загрязнителей сточных вод и от количества биомассы, участвующей в процессе очистки.

В результате проведенных исследований были даны рекомендации по повышению эффективности работы установки за счет уменьшения проблемы пенообразования. Микрофлора биореактора является основой биологической очистки, она играет основную роль в устранении загрязнений, токсичности сточных вод и преодолении ряда факторов, определяющих неудовлетворительное состояние предобработки. Помимо того, утилизация загрязнений сточных вод, иными словами, производительность установки прямо пропорциональна концентрации биомассы в реакторе при соблюдении прочих условий жизнедеятельности микроорганизмов. Следовательно, для интенсификации работы установки необходимо увеличить концентрацию биомассы в реакторе. Данное исследование выявило, что увеличение количества биомассы до определенного значения (с 0,06 ед. до 0,12 ед.) не вызывает значительного возрастания

пенообразования. Меньшая концентрация биомассы будет неэффективна для очистки. Таким образом, предложенным нами решением проблемы обработки нефтехимических сточных вод производства СОП предприятия «НКНХ» для усовершенствования установки и увеличения эффективности предочистки стал, кроме нейтрализации стоков, контроль количества биомассы, участвующей в этом процессе.

Литература

1. А.В. Артёмов, А.В. Брыкин, М.Н. Иванов, О.В. Шеляков, В.А. Шумаев, Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева, **52**, 4, 4-14 (2008);
2. А.И. Родионов, В.Н. Клушин, Н.С. Торочешников, *Техника защиты окружающей среды*. Химия, Москва, 1989, 512с.;
3. S.Yu. Selivabovskaya, V.Z. Latypova, *Russian Journal of Ecology*, **35**, 1, 21-25 (2004);
4. O. Ivanchenko, O. Ilinskaya, I. Skipina, Z. Kruglova, A. Petrov, *New Microbiotests for Routine Toxicity Screening and Biomonitoring*, 511-516 (2000);
5. X. Zhao, Y. Wang, Z. Ye, G.L.B. Alistair, J. Ni, *Process Biochemistry*, **41**, 1475-1483 (2006);
6. В.В. Ульянова, Н.А. Собгайда, И.Г. Шайхиев, *Вестник Казанского технологического университета*, **15**, 23, 120-122 (2012);
7. I. Oller, S. Malato, J.A. Sánchez-Pérez, *Science of the Total Environment*, **409**, 4141-4166 (2011);
8. С.В. Свергузова, В.С. Севостьянов, И.Г. Шайхиев, Ж.А. Сапронова, М.Н. Спирин, *Вестник Казанского технологического университета*, **16**, 4, 199-202 (2013);
9. S. Ren, *Environment International*, **30**, 1151-1164 (2004);
10. Ю.В. Воронов, С.В. Яковлев, *Водоотведение и очистка сточных вод*. АСВ, Москва, 2006, С. 177-185;
11. M. Bramucci, V. Nagarajan, *Ecol.indus. microbiol.*, **9**, 275-278 (2006);
12. Авт. свид. РФ 2.397.003 (2006);
13. Авт. свид. РФ 2.241.520 (2013);
14. Авт. свид. РФ 2.397.818 (2009);
15. Нго Куен Куи, Е.И. Григорьев, Е.А. Кияненко, Л.Р. Зайнуллина, А.А. Петухов, *Вестник Казанского технологического университета*, **16**, 7, 247-249 (2013);
16. Дао Линь Тхи Тху, Т.В. Григорьева, Р.М. Девятаров, Нго Куен Куи, О.И. Якушева, В.Н. Никонорова, О.Н. Ильинская, *Вестник Казанского технологического университета*, **16**, 7, 158-160 (2013);
17. ГОСТ Р 52708-2007. Вода. Метод определения химического потребления кислорода. Стандартинформ, Москва, 12 с (2007);
18. Ю.Ю. Лурье, *Аналитическая химия промышленных сточных вод*. Химия, Москва, 1984, 448 с;
19. ГОСТ Р 50595-93. Вещества поверхностно-активные. Метод определения биоразлагаемости в водной среде. Москва (1993);
20. Авт. свид. РФ 2.264.988 (2005).

© Дао Линь Тхи Тху – асп. каф. микробиологии К(П)ФУ, linhdao.kpfu@gmail.com; Т. В. Григорьева - канд. биол. наук, асс. каф. микробиологии К(П)ФУ, tatlabio@inbox.ru; Нго Куен Куи – асп. каф. технологии синтетического каучука КНИТУ, quyenkazan@gmail.com; О. И. Якушева - канд. биол. наук, нач. исслед. лаб. сточных вод НТЦ ОАО «Нижнекамскнефтехим», yakushevaoi@nknh.ru; В. Н. Никонорова – вед. инженер – технолог НТЦ ОАО «Нижнекамскнефтехим», NikonorovaV@nknh.ru; О. Н. Ильинская - д-р биол. наук, проф., зав. каф. микробиологии К(П)ФУ, olga.ilinskaya@ksu.ru.