

УДК 579.695

Дао Линь Тхи Тху, Нго Куен Куи, О. Н. Ильинская

## ОЧИСТКА ОТРАБОТАННОГО ВОЗДУХА В УСТАНОВКЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ СТОЧНЫХ ВОД

*Ключевые слова: нефтехимические сточные воды, стирол, окись пропилена, биофильтр, биологическая предварительная обработка.*

*В работе рассмотрена система предварительной обработки нефтехимических сточных вод производства стирола и окиси пропилена в биореакторе. Установлены величины нагрузки по органическим загрязнениям необработанной и обработанной сточных вод. Определены концентрации ароматических соединений до и после биофильтра. Рассчитана эффективность работы биореактора и биофильтра. Проанализирована эффективность работы одного и двух биофильтров при удалении летучих веществ. Показано, что эффективность работы биофильтра достаточно высока и позволяет снизить содержание ароматических соединений на выходе из биофильтра до 100%.*

*Keywords: petrochemical wastewater, styrene, propylene oxide, biofilter, biological pre-treatment.*

*In this paper we considered the pretreatment system of petrochemical wastewater from production of styrene and propylene oxide in the bioreactor. The values of organic pollution of the influent and effluent wastewaters were established. The concentrations of aromatic compounds before and after the biofilter were determined. The efficiency of the bioreactor and biofilter operation was estimated. The efficiency of operation of one and two biofilters for removing volatile compounds was analyzed. It was shown that the efficiency of the biofilter operation is sufficiently high and allows for the reduction of the concentration of aromatic compounds in the output of the biofilter up to 100%.*

### Введение

Производство стирола совместно с окисью пропилена (СОП), которое является важной составной частью нефтехимического комплекса ОАО «Нижнекамскнефтехим», неизбежно сопряжено с образованием концентрированных сточных вод. В химическом и нефтехимическом синтезе на стадиях дегидратации, дегидрирования, окисления органических соединений при удалении реакционной воды или отмывке реакционной массы водой могут образовываться концентрированные сточные воды, содержащие токсичные кислородсодержащие соединения, в том числе, низшие альдегиды, органические кислоты, пероксиды, фенолы и другие производные ароматических углеводородов [1]. Сточные воды нефтехимических и нефтеперерабатывающих комплексов, кроме высокой концентрации органики многократно (в 10-100 раз) превышает допустимую нагрузку на активный ил, имеют в своем составе токсичные компоненты как пероксиды, низшие альдегиды и ароматические соединения, что во многом затрудняет использование биологических методов очистки [2,3]. Следовательно, такие сточные воды не пригодны для очистки традиционными биологическими методами в аэротенках. При поступлении в очистные сооружения такие высоконагруженные и высокотоксичные сточные воды могут создать стрессовые ситуации и оказывать губительное действие на микрофлору [4].

Для устранения отрицательного воздействия на активный ил данные сточные воды требуют предварительной очистки в локальных

условиях до поступления в сооружения биологической очистки с активным илом [5,6]. Основное количество работ по очистке широко распространенных муниципальных и промышленных сточных вод посвящено жидким отходам с невысоким содержанием загрязнений [7,8], среди них концентрированные стоки встречаются реже. Выбор биотехнологического направления был обусловлен экономическими соображениями и трудностью очистки данных стоков известными физико-химическими методами. Одним из приоритетных и перспективных направлений снижения количества сбрасываемых в водоемы загрязнений является создание биотехнологий интенсивной очистки локальных промышленных сточных вод с использованием высокоактивных специализированных микроорганизмов и устройства для их реализации [6,9].

С другой стороны, большой вред окружающей среде наносят отработавшие газы. Все более острой становится проблема снижения вредных выбросов с отработавшими газами, так как в составе таких газов существенно повышается содержание летучих токсичных соединений, влияние которых отрицательно сказывается на окружающей среде [10]. При выпуске в атмосферу воздушные выбросы обычно рассеиваются и вступают в контакт с человеком в малых концентрациях, что не исключает их токсического действия. Биологические методы очистки отработанного воздуха, в частности биофильтры, привлекают все большее внимание специалистов. Они оказались одной из самых эффективных систем удаления запаха, при этом их широкое применение

целесообразно с точки зрения как экологических, так и экономических аспектов. Было доказано, что при утилизации отходов эта система удаляет около 99% всех вызывающих запах элементов отработанного воздуха [4].

В настоящее время биофильтры используют для очистки отходящих газов от производства аммиака, фенола, крезола, формальдегида, органических растворителей покрасочных и сушильных линий, сероводорода, метилмеркаптана и других сероорганических соединений [3,9].

Данная работа посвящена изучению процесса очистки отработанных газов установки предварительной обработки нефтехимических сточных вод производства стирола с окисью пропилена.

### Материалы и методы исследования

Установка, осуществляющая предварительную биоочистку рассматриваемых сточных вод, сконструирована по принципу проточного биореактора [11]. Исследуемая локальная система очистки работает при скорости подачи сточной воды 9-25 м<sup>3</sup>/ч и включает в себя ферментер, который предназначен для наращивания биомассы в пусковой период. В самом биореакторе имеется кольцевая перегородка для отделения зоны флотации от зоны аэрации. В зоне аэрации определенным образом закреплена насадка с иммобилизующим материалом для микроорганизмов и присутствует взвешенная микрофлора, а в зоне флотации происходит отделение обработанной воды от унесенной биомассы и возврат биомассы в зону аэрации. В установке имеется узел очистки воздушных выбросов, включающий 1-2 биофильтра, соединенного с биореактором. Обработанная вода после биореактора направляется на общезаводские очистные сооружения и подвергается обработке активным илом [12]. Эффективность работы установки при биологической предочистке изучаемых сточных вод оценивали на протяжении 4 недель эксперимента по изменению показателя химического потребления кислорода (ХПК) стандартным бихроматным методом [13,14]. Измерения ХПК проводили для сточных вод на входе установки предочистки и на выходе из биореактора.

Был разработан метод очистки отработанного воздуха от биореактора в установленном для снижения выбросов в атмосферу биофильтре. Пробы воздушных выбросов на анализ отбирали один раз в неделю. Исходный воздух отбирали из газовой фазы в биореакторе, очищенный воздух – на выходе работающего вентилятора, установленного после биофильтра. Анализ эффективности процесса очистки отработанного воздуха был проведен по изменению содержания ароматических соединений до и после биофильтра. Определение концентрации газов проводили на хроматографе «Кристалл-4000».

### Результаты и обсуждение

По долгосрочным срокам работы установки ранее были даны рекомендации по повышению эффективности работы установки за счет иммобилизации биомассы на носителях [11], уменьшению проблемы пенообразования [15] и очистке отработанных воздушных выбросов.

Степень обезвреживания выбросов определили по удалению ароматических соединений в течение процесса их очистки в биофильтре, при этом содержание ароматических углеводородов в отработанном воздухе до биофильтра составляло от 25.2 до 1987.2 мг/м<sup>3</sup> (рис. 1).

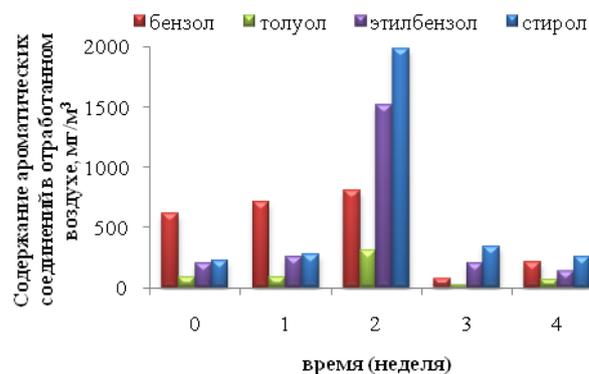


Рис. 1 – Динамика уровня ароматических соединений на входе биофильтра

Из рис.1 видно, что данный отработанный воздух имеет высокую концентрацию токсичных соединений, чреватую опасностью для здоровья человека. Мониторинг за работой биофильтра в течение четырех недель показал, что эффективность очистки отработанного воздуха варьировала от 50 до 100% (рис. 2), в зависимости от исходного содержания ароматических соединений.

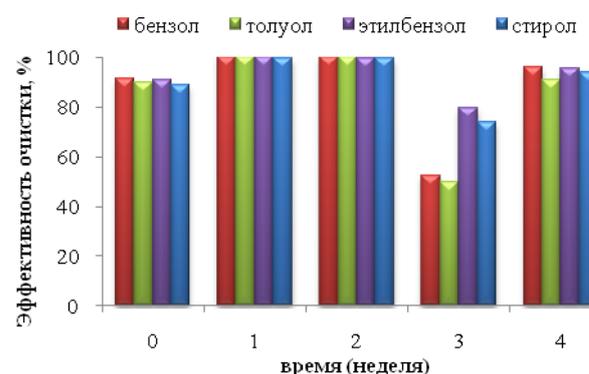


Рис. 2 – Эффективность удаления ароматических соединений

Следует отметить, что установка предварительной обработки сточных вод СОП работала стабильно в период обследования с высокой эффективностью. Степень очистки от индивидуальных загрязнений, как показано выше,

составляла от 50 до 100 %, а в среднем за период обследования – 89,6 %.

В исследуемый период скорость подачи сточной воды составляла 9 м<sup>3</sup>/ч. При этом нагрузка по органическим загрязнениям (ХПК) необработанной сточной воды варьировала от 15000 до 20000 мг/л, тогда как ХПК обработанной воды изменялось в интервале 5000-6000 мг/л. Несмотря на высокую загрязненность исследуемых сточных вод, эффективность удаления органических соединений в водном фазе биореактором составляла 67%, а эффективность работы биофильтра достигала 100%.

Анализ работы биофильтров показал, что при работе одного биофильтра количество очищаемого воздуха составляло 2500 м<sup>3</sup>/ч. При включении второго биофильтра количество очищенного воздуха увеличилось в два раза.

### Заключение

Внедренная в ОАО «Нижнекамскнефтехим» технология предобработки промышленных стоков производства СОП обеспечивает двукратное снижение суммарной нагрузки по органике, что дает возможность поступления стоков после предобработки в общезаводскую классическую очистительную систему в аэротенках. Кроме того, эффективность очистки отработанных выбросов достигала 100%, что говорит о целесообразности интродукции системы биофильтра в локальных условиях.

Решение проблемы очистки отработанного воздуха позволило рассмотреть будущую возможность увеличения гидравлической нагрузки на установку при сохранении прежнего уровня загрязненности поступающего на обработку стока.

### 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. Пат. РФ 2.264.988 (2005);
3. S.Yu. Selivabovskaya, V.Z. Latypova, *Russian Journal of Ecology*, **35**, 1, 21-25 (2004);
4. А.Н. Илялетдинов, Р.М. Алиева, *Микробиология и биотехнология очистки промышленных сточных вод*. Алма-Ата: Гылым, 1990, С.17-23;
5. O. Ivanchenko, O. Ilinskaya, I. Skipina, Z. Kruglova, A. Petrov, *New Microbiotests for Routine Toxicity Screening and Biomonitoring*, 511-516 (2000);
6. X. Zhao, Y. Wang, Z. Ye, G.L.B. Alistair, J. Ni, *Process Biochemistry*, **41**, 1475-1483 (2006);
7. I. Oller, S. Malato, J.A. Sánchez-Pérez, *Science of the Total Environment*, **409**, 4141-4166 (2011);
8. G. Tchobanoglous, F. L. Burton, H. D. Stensel, *Wastewater engineering: treatment and reuse*. McGraw-Hill Science Engineering, New York, USA, 2003, С. 16-29;
9. S. Wasi, S. Tabrez, M. Ahmad, *Water, Air, & Soil Pollution*, **220**, 1-4, 89-99 (2011);
10. С.П. Зубрилов, *Охрана окружающей среды при эксплуатации судов*. Судостроение, Санкт Петербург, 1989, С. 99-101;
11. Линь Дао Тхи Тху, Т.В. Григорьева, О.И. Якушев, В.Н. Никонорова, О.Н. Ильинская, *Ученые Записки Казанского университета*, **155**, 2, 138-146 (2013);
12. Дао Линь Тхи Тху, Т. В. Григорьева, Р. М. Девятяров, Нго Куен Куи, О. И. Якушева, В. Н. Никонорова, О. Н. Ильинская, *Вестник КТУ*, **16**, 7, 158-160 (2013);
13. ГОСТ Р 52708-2007. Вода. Метод определения химического потребления кислорода. Стандартинформ, Москва. 2007. 12 с;
14. Ю.Ю. Лурье, *Аналитическая химия промышленных сточных вод*. Химия, Москва, 1984, 448 с;
15. Дао Линь Тхи Тху, Т. В. Григорьева, Нго Куен Куи, О. И. Якушева, В. Н. Никонорова, О. Н. Ильинская, *Вестник КТУ*, **16**, 10, 182-185 (2013).