

DOI: 10.25558/VOSTNII.2021.69.62.011

УДК 628.3.477.8

© Л.А. Николаева, Н.Е. Айкенова, А.В. Демин, 2021

### Л.А. НИКОЛАЕВА

д-р техн. наук, доцент,  
профессор кафедры  
КГЭУ, г. Казань  
e-mail: larisanik16@mail.ru



### Н.Е. АЙКЕНОВА

аспирант КГЭУ,  
г. Казань  
e-mail: twrpx99@mail.ru



### А.В. ДЕМИН

д-р техн. наук,  
профессор кафедры  
КГЭУ, г. Казань



## АДСОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ ОТХОДОМ ЭНЕРГЕТИКИ

*В работе рассматриваются методы адсорбционной очистки сточных вод нефтеперерабатывающего производства от фенолов. В качестве сорбционного материала предлагается использовать отход энергетики ТЭС — карбонатный шлам химводоподготовки. В статье изучена адсорбция фенолов на карбонатном шламе, построена изотерма адсорбции, изучен механизм адсорбции на адсорбционном материале с использованием термодинамических и кинетических показателей. Предложена блок-схема очистки сточных вод промышленных предприятий от фенолов (на примере ТОО «Актобе нефтепереработка»). Произведен расчет расхода сорбционного материала для получения требуемой остаточной концентрации фенола, оценен предотвращенный экологический ущерб окружающей среде при внедрении технологий очистки сточных вод отходом энергетики.*

Ключевые слова: СТОЧНЫЕ ВОДЫ, АДСОРБЦИЯ, ФЕНОЛЫ, КАРБОНАТНЫЙ ШЛАМ, ДООЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД, АДСОРБЕНТ.

С развитием техники и технологий все большее влияние на окружающую среду оказывают промышленные предприятия. Одной из проблем современности является загрязнение водоемов промышленными токсичными отходами.

Промышленные объекты для производственных нужд потребляют значительное количество природных вод. Объекты нефтедобывающей, нефтеперерабатывающей, нефтехимической, лакокрасочной, фармацевтической и целлюлозной промышленности являются активными загрязнителями окружающей среды фенолсодержащими сточными водами (СВ).

Фенол является чрезвычайно токсичным органическим веществом, которое оказывает пагубное влияние на флору и фауну. При отсутствии эффективных технологий очистки сточных вод на промышленных предприятиях повышается степень воздействия на окружающую среду, приводящее к загрязнению водного бассейна.

С развитием промышленности и увеличением промышленных отходов, особое внимание уделяется использованию доступных сорбентов, выбор которых определяется экономической и экологической составляющей [1]. К таким сорбционным материалам относятся промышленные и агропромышленные отходы [2].

Инновационными методами в области охраны окружающей среды являются методы использования недорогих адсорбентов для

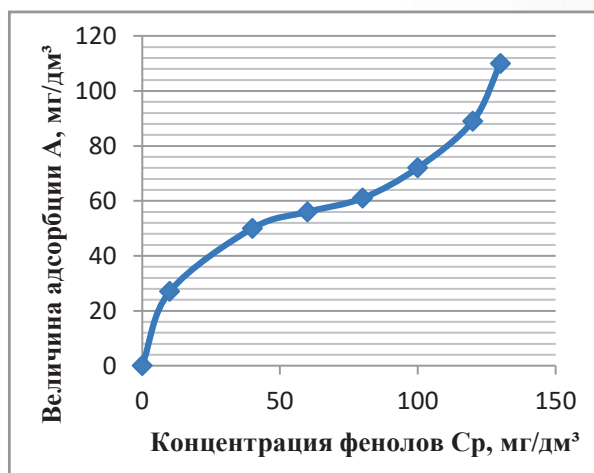
очистки сточных вод, где факторы стоимости играют главную роль. В течение длительного времени актуальной задачей остается разработка недорогих адсорбентов, которые могут быть альтернативными существующим на объектах очистки сточных вод. Недорогие альтернативные адсорбенты могут быть получены из широкого спектра сырья, которое является обильным и дешевым, имеет высокую сорбционную способность.

На тепловых электрических станциях наблюдается скопление значительного количества карбонатного шлама котельных установок химводоподготовки (ХВП), который является отходом производства. В высушенном виде шлам представляет собой мелкодисперсный порошок от светло-желтого до бурого цвета.

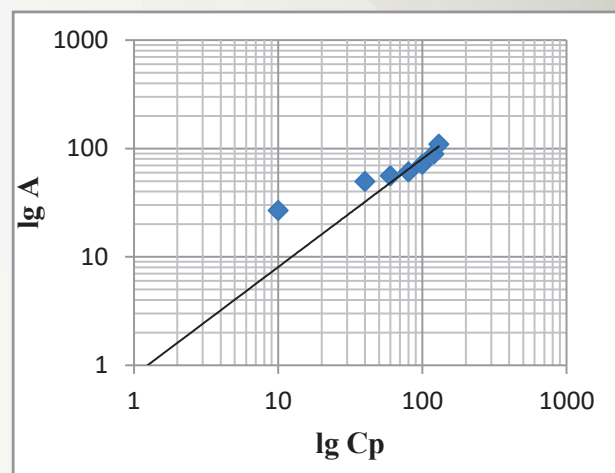
В статье предлагается использование данного отхода производства — порошкообразного карбонатного шлама (ПКШ) Актобе ТЭЦ в качестве адсорбционного материала.

В процессе исследования шлама ХВП использовали фракцию с размером частиц 0,09–0,05 мм. Рентгенографический качественный фазовый анализ шлама на дифрактометре P8 ADVANCE фирмы Bruker показал следующий химический состав: кальцит  $\text{CaCO}_3$  — 73 %, брусит  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  — 8 %, портландит- $\text{Ca}(\text{OH})_2$  — 1 %, кварц  $\text{SiO}_2$  — 0,5 %, прочие вещества — 17,4 % [3–5].

Для определения сорбционной способности карбонатного шлама ПКШ в статистических условиях построена изотерма адсорбции по отношению к фенолу (рис. 1) [5].



а)



б)

Рис. 1. Изотерма адсорбции фенола ПКШ (а) и ее вид в логарифмических координатах (б)

Построенная изотерма адсорбции относится к V типу по классификации Брунауэра, Деминга, Деминга и Теллера (БДДТ), данный S-тип изотермы характеризует присутствие микро- и мезопор.

Механизм адсорбционного процесса изучается в статических условиях при раз-

личных температурах (293, 313, 323 и 333 К). Изотермы и изостеры механизма адсорбции карбонатного шлама показаны на рисунках 2, 3. Адсорбции фенола ПКШ осуществляется из модельных растворов с исходной концентрацией 100 мг/дм<sup>3</sup>.

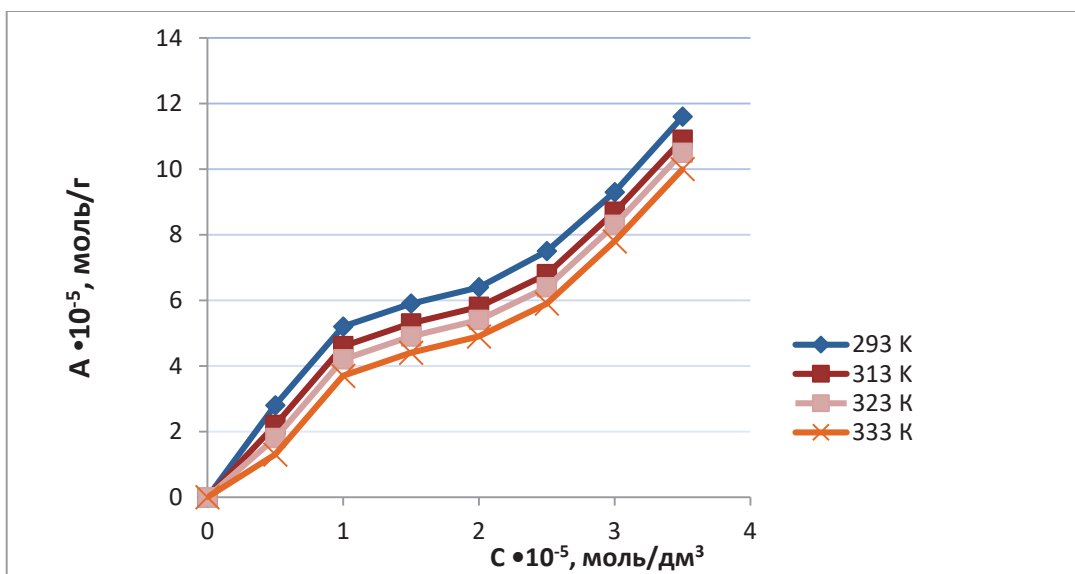


Рис. 2. Изотермы адсорбции фенола ПКШ при различных температурных значениях

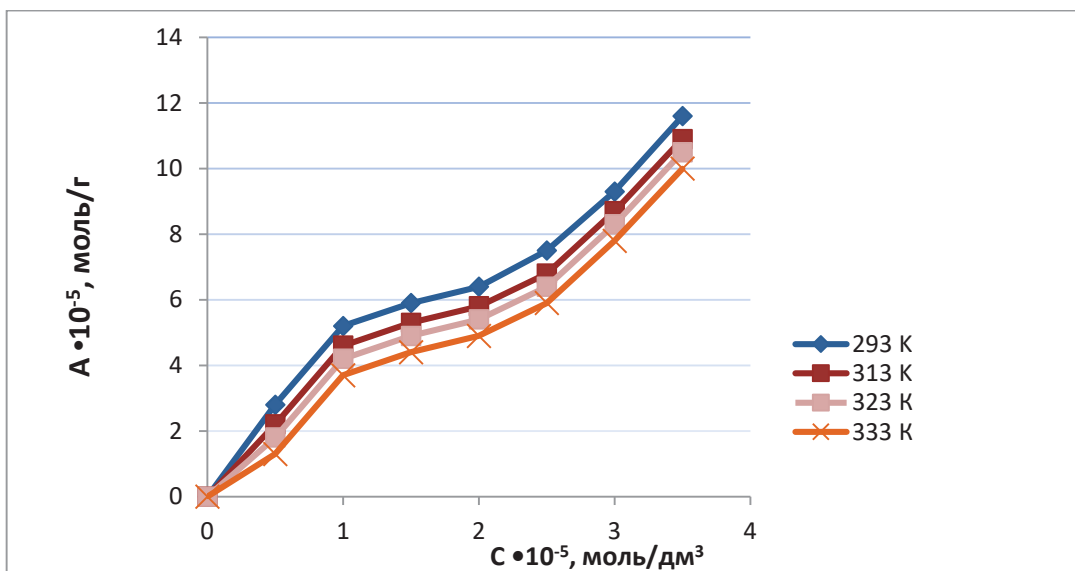


Рис. 3. Изостеры адсорбции фенола ПКШ при различных температурных значениях

Изотерма адсорбции относится к IV типу по классификации Брунауэра, Деминга, Деминга и Теллера (БДДТ), подобный S-тип изотермы характеризует присутствие микро- и макропор [6].

При изучении кинетики процесса адсорбции фенола порошкообразным адсорбционным материалом из модельных растворов с концентрацией фенола 100 мг/дм<sup>3</sup> построена кривая адсорбции (рис. 4).

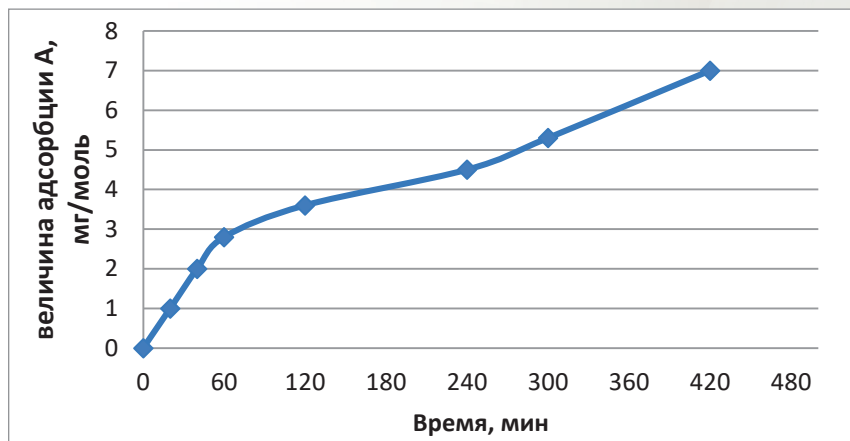
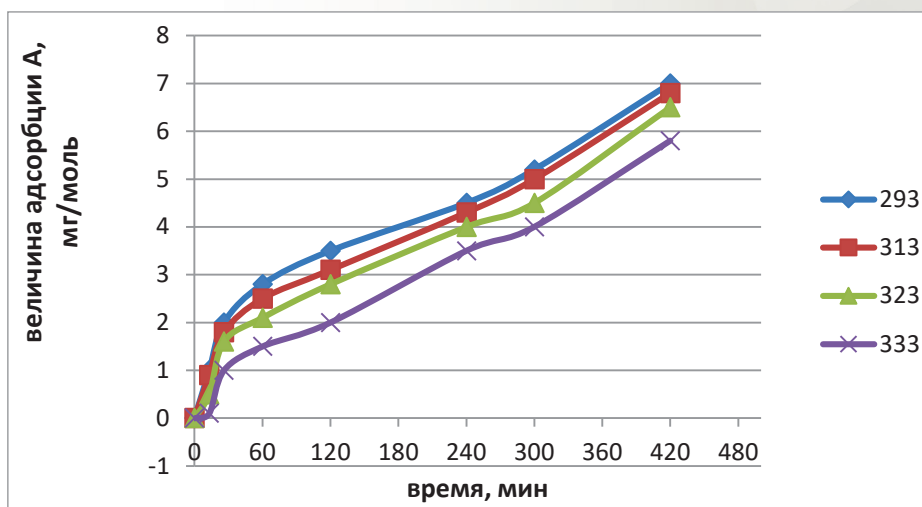
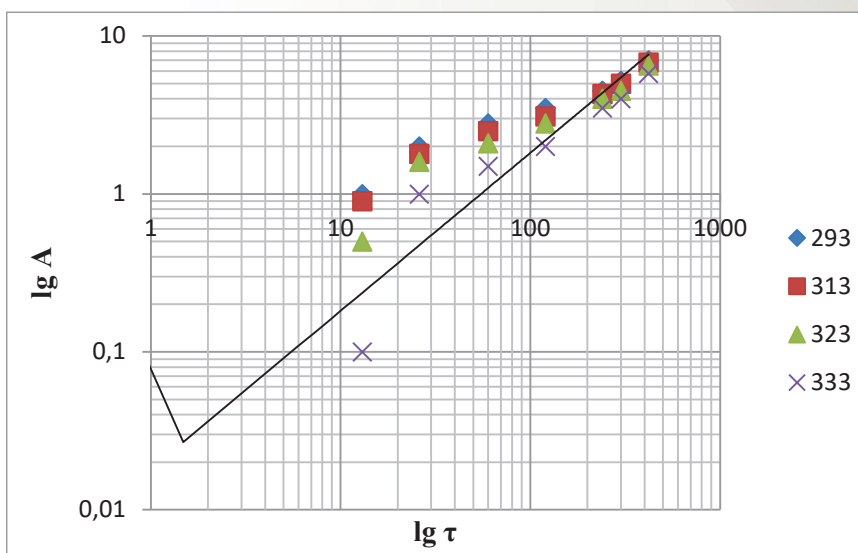


Рис. 4. Кинетическая кривая адсорбции фенола ПКШ

Исследована кинетика адсорбции фенолов порошкообразным материалом при различных температурах. Согласно полученным результатам построены кинетические кривые при разных температурах (рис. 5)



а)



б)

Рис. 5. Кинетические кривые адсорбции фенолов ПКШ при различных температурах (а) и их логарифмический вид (б)

Для очистки сточных вод ТОО «Актобе нефтехеработка» от фенолов производительною 120 м<sup>3</sup>/ч предлагается следующая блок-схема, представленная на рис. 6.

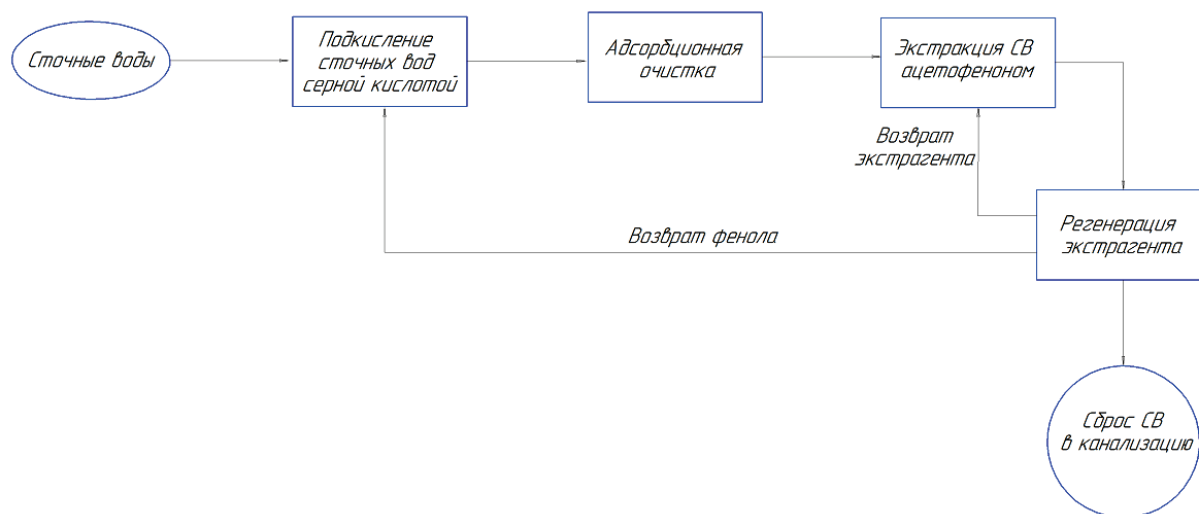


Рис. 6. Блок-схема очистки сточных вод от фенолов

На перерабатывающих предприятиях фенолы образуются при взаимодействии фенолята натрия и серной кислоты. В сточных водах содержатся растворенные фенолы и ацетон. Обязательной очистке подвергаются СВ, где содержание фенолов достигает 30 г/л. Очистка осуществляется методом экстракции фенолов ацетофеноном или эфиром диизопропила. При очистке состав подкисляют серной кислотой до рН = 1, затем направляют на экстракцию, далее СВ поступают на адсорбционную очистку. Экстракция фенолов осуществляется в пульсационно-экстракционных колоннах, где прерывисто осуществляется подача реагента с частотой 75 пульсаций в минуту. Эффективность очистки фенолов с помощью диизопропилового эфира составляет 99,2 %, а с ацетофеноном 99,6 %, при этом соотношение состава эфира и сточных вод составляет 1:3.

Для регенерации насыщенного фенолами экстракта осуществляется ректификация экстракта, после регенерации эфир повторно возвращается на блок экстракции СВ ацетофеноном, а фенол повторно в производство. Сточные воды охлаждаются и сбрасываются в канализацию [6].

На блоке адсорбционной очистки в качестве адсорбента предлагается использовать карбонатный шлам.

С целью усовершенствования процесса в блок адсорбционной очистки технологической схемы предлагается внедрение установки многоступенчатой очистки с противоточным или прямоточным током адсорбционного материала в реакторе.

В статистических условиях очистка сточных вод осуществляется процессами интенсивного перемешивания в лопастных мешалках смеси воды и адсорбционного материала с дальнейшим его отстаиванием, в некоторых случаях последнюю стадию заменяют фильтрованием. Статистическая очистка осуществляется однократно или в несколько ступеней.

Однократная или одноступенчатая очистка имеет эффективность при малых концентрациях загрязнителя и не требует использования большого количества адсорбционного материала, который является легко доступным.

Многоступенчатая очистка осуществляется при введении новых порций адсорбента при каждой ступени очистки воды. Данная очистка выполняется при последовательном или противоточном введении адсорбента. При последовательном введении адсорбента новая порция адсорбента вводится на каждой ступени очистки воды. При последовательной очистке чистый адсорбент вводится

на последней ступени очистки и вводится в каждую предыдущую ступень. После первой ступени очистки адсорбент направляется на регенерацию горячей водой и повторно вводится на последнюю ступень очистки.

С целью определения экономической эффективности адсорбционной очистки сточных вод от фенолов карбонатным шламом рассчитан расход адсорбционного материала со следующими исходными данными:

- производительность  $Q = 120 \text{ м}^3/\text{ч}$ .
- адсорбция  $a = 110 \text{ мг/г}$ ;
- начальная концентрация фенола:  $C_0 = 0,05 \text{ мг/л}$ ;
- конечная концентрация фенола:  $C_k = 0,001 \text{ мг/л}$ ;
- расход (объем) концентрата  $Q = 120 \text{ 000 л}$ .

Расчет результатов по исходным данным приведен в табл. 1.

Таблица 1

Расчет расхода адсорбционного материала

№	Способ ввода сорбента	Кол-во ступ., шт	$m_1, \text{ г}$	$m_{об}, \text{ г}$	$C_0, \text{ мг/л}$	$C_k, \text{ мг/л}$
1	Последовательно	4	3,27	13,08	$5 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$
2	Противоточно	3	–	6,01	$5 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$
3	Однократно	1	–	53,45	$5 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$

По полученным данным расчета расхода адсорбента наиболее эффективным является трехступенчатая адсорбционная установка с

противоточным вводом ПКШ, которая представлена на рис. 7.

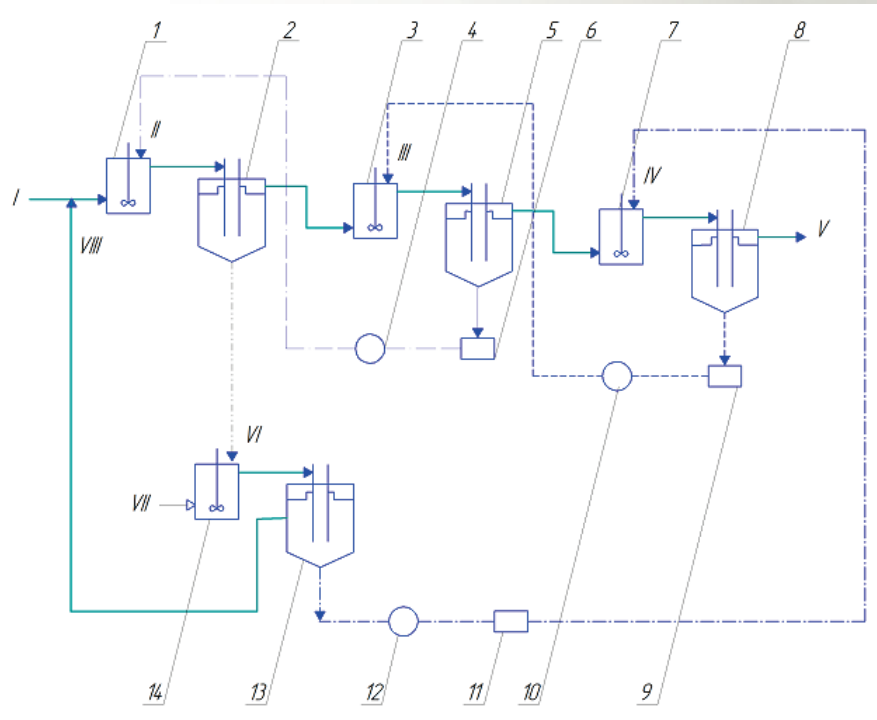


Рис. 7. Технологическая схема трехступенчатой адсорбционной очистки фенолов ПКШ  
1, 3, 7, 14 — реакторы с лопастной мешалкой; 2, 5, 8, 13 — тонкослойные отстойники; 4, 10, 12 — насосы;  
6, 9, 11 — приемники

I — сточные воды; II — карбонатный шлам второй ступени очистки; III — карбонатный шлам третьей ступени очистки; IV — регенерированный карбонатный шлам; V — очищенная вода;  
VI — карбонатный шлам первой ступени очистки; VII — водяной пар для регенерации карбонатного шлама;  
VIII — сточные воды регенерации карбонатного шлама

Адсорбционная очистка сточных вод от фенолов с противоточным вводом карбонатного шлама производится с последующей регенерацией с горячей водой. На первой ступени очищения сточные воды I поступают в реактор с лопастной мешалкой 1, туда же подается карбонатный шлам из второй ступени очистки СВ. Карбонатный шлам и СВ интенсивно перемешиваются и подаются в тонкослойный отстойник 2 для отделения карбонатного шлама от воды. Карбонатный шлам VI поступает в тонкослойный отстойник 13 для последующей регенерации горячей водой и направляется на третью ступень очистки СВ IV; вода, отделенная от карбонатного шлама, возвращается в цикл очистки СВ первой ступени. Отделенная вода направляется на вторую ступень очистки в реактор 3, куда также поступает карбонатный шлам с третьей ступени очистки СВ. После интенсивного перемешивания смесь поступает на отстаивание в отстойник 5, затем разделенный карбонатный шлам собирается в сбор-

ник 6, через насос 4 направляется на первую ступень очистки СВ, вода направляется на третью ступень очистки СВ. На третьей ступени очистки вода поступает в реактор с мешалкой 7, поступает регенерированный горячей водой карбонатный шлам IV, после интенсивного перемешивания и отстаивания воды и карбонатного шлама в тонкослойном отстойнике 8 очищенная вода V направляется на следующую стадию очистки сточных вод. Карбонатный шлам III направляется на вторую ступень очистки сточных вод.

Использование карбонатного шлама ТЭС как адсорбционного материала для очистки промышленных сточных вод эффективно решает вопросы утилизации карбонатного шлама как твердого отхода и осуществляет очищение сточных вод предприятий с высокой степенью очистки. Исходя из этого рассчитан предотвращенный экологический ущерб окружающей среде, показанный в таблице 2 [7–9].

Таблица 2

Оценка предотвращенного экологического ущерба окружающей среде при очистке СВ карбонатным шламом

№	Наименование показателей затрат предотвращения экологического ущерба	Цена, тысяч руб./ год
1.	Показатели предотвращения ущерба водоему	26604
2.	Показатели предотвращения ущерба деградации почв и земель	1,57
3.	Показатели предотвращения ущерба водоему водохранилища	674

При внедрении адсорбционной технологии очистки сточных вод карбонатным шламом в ТОО «Актобе нефтепереработка» установлено, что наиболее эффективной является трехступенчатая адсорбционная установка с

противоточным вводом карбонатного шлама при данной технологии предотвращение экологического ущерба составляет 26604 тыс. руб./год.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bailey S.E., Olin T.I., Bricka M., Adrian D., A Review of Potentially Low-Cost Sorbent for Heavy Metals. Water res. 33, 2469, 1999.
2. Sulyman M., Namiesnik J., Gierak A. Low-cost Adsorbents Derived from Agricultura By-products / Wastes for Enhancing Contaminant Uptakes from Wastewater: A Review. Pol. J. Environ. Stud. Vol. 26. No. 2 (2017). P. 479–510.
3. Николаева Л.А. Адсорбционная очистка промышленных сточных вод модифицированным карбонатным шламом: дисс. докт. техн. наук / Николаева Лариса Андреевна. Казань, 2016. 267 с.

4. Николаева Л.А., Хамзина Д.А. Замазученный шлам химводоочистки – вторичный энергетический ресурс на объектах малой энергетики // Известия ВУЗов. Проблемы энергетики. 2016. № 5–6. С. 50–54.

5. Айкенова Н.Е., Николаева Л.А. Очистка промышленных сточных вод от фенолов // Вопросы современной науки и практики. № 3(73). 2019. С. 9–18.

6. Николаева Л.А., Айкенова Н.Е. Изучение механизма абсорбционной очистки сточных вод промышленных предприятий от фенолов (на примере ТОО «Актобе нефтепереработка») // Вопросы современной науки и практики. № 4(78). 2020. С. 28–37.

6. Ларин Б.М., Бушуев Е.Н. Основы математического моделирования химико-технологических процессов обработки теплоносителя на ТЭС и АЭС. М.: МЭИ, 2000. 310 с.

7. Шумяцкий Ю.И. Адсорбционные процессы: учебное пособие. М.: Изд-во РХТУ им. Менделеева, 2005. 164 с.

8. Методика определения предотвращённого экологического ущерба: утв. и введена в действие Председателем Государственного комитета Российской Федерации по охране окружающей среды В.И. Даниловым–Данильяном 09.03.1999.

9. Лаптев А.Г. Модели пограничного слоя и расчет тепломассообменных процессов. Казань, 2007. 500 с.

DOI: 10.25558/VOSTNII.2021.69.62.011

UDC 628.3.477.8



© L.A. Nikolaeva, N.Ye. Aykenova, A.V. Demin, 2021

**L.A. NIKOLAEVA**

Doctor Engineering Sciences, Associate Professor,  
Professor of KSPEU, Kazan  
e-mail: lartisanik16@mail.ru

**N.E. AYKENOVA**

GRADUATE STUDENT of KSPEU, Kazan



e-mail: twrpx99@mail.ru

**A.V. DEMIN**

Doctor Engineering Sciences, Associate Professor,  
Professor of KSPEU, Kazan

## ADSORPTION TREATMENT OF WASTE WATER FROM INDUSTRIAL ENTERPRISES WITH ENERGY WASTE

*The paper deals with the methods of adsorptive purification of wastewater from oil refining production from phenols. As a sorption material, it is proposed to use waste from TPP power engineering — carbonate sludge from chemical water treatment. The article studies the adsorption of phenols on carbonate sludge, builds an adsorption isotherm, studies the mechanism of adsorption on an adsorption material using thermodynamic and kinetic indicators. A block diagram of the purification of industrial waste water from phenols is proposed (on the example of Aktobe Oil Refining LLP). The calculation of the consumption of the sorption material to obtain the required residual concentration of phenol is made, the prevented environmental damage to the environment during the implementation of wastewater treatment technologies with energy waste is estimated.*



Keywords: WASTEWATER, ADSORPTION, PHENOLS, CARBONATE SLUDGE, WASTEWATER TREATMENT, ADSORBENT.

#### REFERENCES

1. Bailey S.E., Olin T.I., Bricka M., Adrian D., A Review of Potentially Low-Cost Sorbent for Heavy Metals. *Water res.* 33, 2469, 1999.
2. Sulyman M., Namiesnik J., Gierak A. Low-cost Adsorbents Derived from Agricultura By-products / Wastes for Enhancing Contaminant Uptakes from Wastewater: A Review. *Pol. J. Environ. Stud.* Vol. 26. No. 2 (2017). P. 479–510.
3. Nikolaeva L.A. Adsorption treatment of industrial wastewater with modified carbonate sludge: dissertation for the degree of Doctor of Engineering Sciences / Nikolaeva Larisa Andreevna. Kazan, 2016. 267 p. [In Russ.].
4. Nikolaeva L.A., Khamzina D.A. Oil-contaminated sludge of chemical water treatment is a secondary energy resource at small power facilities // *Proceedings of universities. Energy problems [Izvestiya VUZov. Problemy energetiki]*. 2016. No. 5–6. P. 50–54. [In Russ.].
5. Aikenova N.E., Nikolaeva L.A. Purification of industrial waste water from phenols // *Questions of modern science and practice [Voprosy sovremennoy nauki i praktiki]*. No. 3 (73). 2019. P. 9–18. [In Russ.].
6. Nikolaeva L.A., Aikenova N.E. Study of the mechanism of absorption treatment of industrial wastewater from phenols (on the example of LLP «Aktobe oil refining») // *Questions of modern science and practice [Voprosy sovremennoy nauki i praktiki]*. No. 4 (78). 2020. P. 28–37. [In Russ.].
7. Larin B.M., Bushuev E.N. *Fundamentals of mathematical modeling of chemical-technological processes of heat carrier treatment at TPP and NPP*. M.: MEI, 2000. 310 p. [In Russ.].
8. Shumyatsky Yu.I. *Adsorption processes: a tutorial*. M.: Publishing house of the RCTU named after Mendeleev, 2005. 164 p. [In Russ.].
9. *Methodology for determining the prevented environmental damage: approved. and put into effect by the Chairman of the State Committee of the Russian Federation for Environmental Protection V.I. Danilov–Danilyan 09.03.1999*. [In Russ.].
10. Laptev A.G. *Boundary layer models and calculation of heat and mass transfer processes*. Kazan, 2007. 500 p. [In Russ.].

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

**Подписной индекс 80814**