Вестник РУДН. Серия: Экология и безопасность жизнедеятельности

http://journals.rudn.ru/ecology

# ПРОМЫШЛЕННАЯ ЭКОЛОГИЯ INDUSTRIAL ECOLOGY

DOI 10.22363/2313-2310-2021-29-2-174-181 УДК 628.3.477.8

Hayчнaя статья / Research article

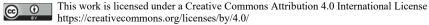
# Очистка сточных вод промышленных предприятий от фенолов модифицированным отходом энергетики

Л.А. Николаева⊠, Н.Е. Айкенова, А.В. Демин

Казанский государственный энергетический университет, Российская Федерация, 420066, Казань, ул. Красносельская, д. 51 ⋈ larisanik16@mail.ru

Аннотация. С развитием техники и технологий все большее влияние на окружающую среду оказывают промышленные предприятия. Одной из проблем современности является загрязнение водоемов промышленными токсичными отходами. Инновационными в области охраны окружающей среды являются методы использования недорогих адсорбентов для очистки сточных вод, где факторы стоимости играют главную роль. В течение достаточно долгого времени актуальной задачей выступает разработка недорогих адсорбентов, которые могут стать альтернативой существующим на объектах очистки сточных вод. Недорогие адсорбенты можно получить из широкого спектра сырья, обильного и дешевого за счет высокой сорбционной способности. Рассмотрена возможность очистки от фенолов промышленных сточных вод производств нефтепереработки на примере TOO «Актобе нефтепереработка». При очистке промышленных сточных вод широко применяется метод адсорбционной очистки, позволяющий произвести очистку от загрязнителей до ПДК (предельно-допустимых концентраций) и являющийся экономически эффективным при внедрении. Экономическая эффективность обусловлена использованием промышленных отходов в качестве адсорбционных материалов, показывающих высокую эффективность очистки и решающих вопрос утилизации отходов производства. В исследовании в качестве адсорбционного материала используется отход энергетики - карбонатный шлам химводоподготовки Актюбинской ТЭЦ. Для достижения высокой степени очистки от загрязняющих веществ получен модифицированный карбонатный шлам, используемый как адсорбционный материал в фильтрах. Рассмотрен метод получения модифицированного карбонатного шлама химводоподготовки. Предложена принципиальная технологическая схема очистки сточных вод от фенолов, подобран и рассчитан сорбционный фильтр очистки сточных вод с наполнителем – модифицированным карбонатным шламом. Для реализации технологии очистки сточных вод от фенолов рассчитана экономическая эффективность и предотвращенный экологический вред на примере предприятия ТОО «Актобе нефтепереработка».

<sup>©</sup> Николаева Л.А., Айкенова Н.Е., Демин А.В., 2021



Представлена технология регенерации отработанного карбонатного шлама. Рассчитаны тепловые эффекты сжигания отработанного карбонатного шлама как топливного материала на примере АО «Актобе ТЭЦ».

**Ключевые слова:** сточные воды, фенолы, доочистка сточных вод, гидрофобизация, сорбционный материал, адсорбент, карбонатный шлам

История статьи: поступила в редакцию 04.02.2021; принята к публикации 10.02.2021.

Для цитирования: *Николаева Л.А., Айкенова Н.Е., Демин А.В.* Очистка сточных вод промышленных предприятий от фенолов модифицированным отходом энергетики // Вестник Российского университета дружбы народов. Серия: Экология и безопасность жизнедеятельности. 2021. Т. 29. № 2. С. 174–181. http://dx.doi.org/10.22363/2313-2310-2021-29-2-174-181

# Purification of wastewater of industrial enterprises from phenols by modified energy waste

Larisa A. Nikolaeva⊠, Nuriya E. Aikenova, Alexey V. Demin

Kazan State Power Engineering University,
51 Krasnoselskaya St, Kazan, 420066, Russian Federation

□ larisanik16@mail.ru

Abstract. With the development of engineering and technology, industrial enterprises have an increasing impact on the environment. One of the problems of our time is the pollution of water bodies with industrial toxic waste. Innovative in the field of environmental protection are methods of using inexpensive adsorbents for wastewater treatment, where cost factors play a major role. For quite a long time, an urgent task has been the development of inexpensive adsorbents that can be alternative to those existing at wastewater treatment facilities. Inexpensive alternative adsorbents can be obtained from a wide range of raw materials that are abundant, cheap, and highly absorbent. The article discusses the possibility of purification of industrial wastewater from phenols of oil refining industries on the example of LLP "Aktobe Oil Refining". In the treatment of industrial wastewater, the method of adsorption treatment is widely used, which allows not only to purify from pollutants to maximum permissible concentrations (maximum permissible concentrations), but is also cost-effective when introduced. Economic efficiency is characterized by the use of industrial waste as adsorption materials, which in turn show high cleaning efficiency and resolve the issue of disposal of production waste. In this work, energy waste is used as an adsorption material - carbonate sludge from the chemical water treatment of the Aktobe TPP. To achieve a high degree of purification from pollutants, a modified carbonate sludge was obtained, which is used as an adsorption material in filters. A method for obtaining modified carbonate sludge from chemical water treatment is considered. A basic technological scheme of wastewater treatment from phenols has been proposed, a sorption filter for wastewater treatment with a filler - modified carbonate sludge has been selected and calculated. To implement the technology of purification of wastewater from phenols, the economic efficiency and the prevented environmental harm were calculated using the example of the enterprise LLP "Aktobe Oil Refining". The technology of regeneration of waste carbonate sludge is considered. The heat effects of combustion of spent carbonate sludge as a fuel material are calculated using the example of Aktobe TPP.

**Keywords:** wastewater, phenols, wastewater treatment, hydrophobization, sorption material, adsorbent, carbonate sludge

**Article history:** received 04.02.2021; revised 10.02.2021.

**For citation:** Nikolaeva LA, Aikenova NE, Demin AV. Purification of wastewater of industrial enterprises from phenols by modified energy waste. *RUDN Journal of Ecology and Life Safety.* 2021;29(2):174–181. (In Russ.) http://dx.doi.org/10.22363/2313-2310-2021-29-2-174-181

### Введение

Современные технологии промышленных нефтедобывающих, нефтехимических и химических комплексов обуславливают образование сточных вод. Такие сточные воды содержат целый комплекс органических загрязняющих веществ, в том числе ароматических. К широко распространенным загрязнителям из ароматических соединений относятся фенолы, которые чрезвычайно токсичны.

В законодательном порядке установленные санитарно-гигиенические нормы предельно допустимых концентраций (ПДК) фенолов следующие: в воздухе рабочей зоны производственных помещений  $-1~{\rm Mr/m^3}$ , в воде  $-0.001~{\rm Mr/дm^3}$ .

Фенолы наименее заметны на фоне других источников загрязнения окружающей среды, что обуславливает их опасность  $^{1}$  [1].

Существуют различные методы и способы очистки сточных вод. Рядом преимуществ перед другими методами очистки обладают адсорбционные. Разработка экономически эффективных сорбционных материалов на основе отходов производства имеет большое практическое и научное значение [2; 3].

В качестве таких сорбционных материалов предлагается использовать модифицированный карбонатный шлам химводоподготовки (ХВП). Процесс очистки сточных вод от фенолов ТОО «Актобе нефтпереработка» осуществляется сорбционным материалом «ГрСМ-1». Отработанный «ГрСМ-1» используется как вторичный энергетический ресурс АО «Актобе ТЭЦ».

**Целью работы** является снижение антропогенного воздействия промышленных предприятий на окружающую среду за счет применения технических и технологических решений адсорбционной очистки сточных вод (СВ) от фенолов модифицированным карбонатным шламом.

### Материалы и методы

Для очистки сточных вод от фенолов сорбционным материалом «ГрСМ-1» рассмотрена технологическая схема, произведен расчет сорбционного фильтра  $\Phi$ СУ 3,0–0,6. В ранних работах [3; 4] определены основные технологические характеристики и адсорбционная емкость сорбционного материала по отношению к фенолу.

Использованы методики расчета экономической эффективности и предотвращенного экологического ущерба на окружающую среду.

Экономическая эффективность при внедрении предлагаемой технологии рассчитана путем сопоставления расходов и доходов, полученных на

мии 176

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Уланова О.В., Салхофер С.П., Вюнш К. Комплексное устойчивое управление отходами. Жилищно-коммунальное хозяйство: учебное пособие. М.: Издательский дом Академии естествознания, 2016. 520 с.

предприятии ТОО «Актобе нефтепереработка» в соответствии с методами, описанными в  $[5]^2$ .

В качестве сорбционного материала используется гидрофобный шлам «ГрСМ-1» — отход химводоподготовки ТЭЦ. Для его производства предлагается основное оборудование — гранулятор-смеситель ТЛГ-080 ООО «Феникс», камерная печь типа ПВО-1,2-500 ООО «Уралэлектропечь», шкаф сушильный ПЭ-4630М ООО «ЭКРОСХИМ», перемешивающее устройство — перфоратор Bosch. Произведен тепловой расчет сжигания «ГрСМ-1» на предприятии АО «Актобе ТЭЦ».

## Результаты и обсуждение

В экспериментальных исследованиях работы используется высушенный шлам мелкодисперсного порошка «ГрСМ-1». При определении сорбционной способности гранул «ГрСМ-1» получены изотермические кривые адсорбции, изостеры, кинетика процесса адсорбции, адсорбция фенола «ГрСМ-1» изучена в динамических и статических условиях [3].

Карбонатный шлам образуется на стадии предварительной очистки в тепловых электроцентралях и котельных. Предварительная очистка воды на «Актобе ТЭЦ» осуществляется в котле-утилизаторе. Котел-утилизатор предназначен для утилизации тепла дымовых газов от газотурбинной установки путем выработки водяного пара среднего давления  $P_{\text{раб}} = 3.0 \text{ МПа}$ ,  $T_{\text{раб}} = 420 \,^{\circ}\text{C}$  из питательной воды. Сырьем для производства водяного пара среднего давления в котле-утилизаторе является питательная вода, приготовленная из продукта блока водоподготовки — пермеата (добавочной воды) и водяного пара низкого давления из существующих сетей ТЭЦ. Сырьем для производства пермеата (добавочной воды) на блоке водоподготовки является пермеат (обессоленная вода) из существующего цеха ХВО-2 «Актобе ТЭЦ», который доочищается на установке водоподготовки. Пермеат (обессоленная вода) подается на блок водоподготовки по трубопроводу диаметром 150 мм. Параметры обессоленной воды на входе в установку: давление 0,5 МПа, температура 25  $^{\circ}$ С.

Исходная вода для блока водоподготовки — пермеат (обессоленная вода), поступает от существующего цеха ХВО-2 «Актобе ТЭЦ» по трубопроводу. Исходная вода из емкости насосами подается в блок доочистки добавочной воды. Блок доочистки добавочной воды включает в себя картриджные фильтры, насосы высокого давления, мембранный блок, станции дозирования антискаланта и метабисульфита натрия, блок промывки мембран. В блоке доочистки исходная вода очищается в картриджных фильтрах, после чего насосами высокого давления подается на мембранный блок. После блока доочистки пермеат (добавочная вода) направляется в емкость и насосами подается потребителям. Добавочная вода используется для производства питательной воды котла-утилизатора, разбавления сухих реагентов в дозировочных станциях, корректировки концентрации промывных реагентов мембран в блоке промывки. Блок дожимной компрессорной станции (ДКС) состоит из двух винтовых компрессоров, комплектно

 $<sup>^2</sup>$  Сергеев И.В. Экономика предприятия. М.: Финансы и статистика, 2000. 166 с.; Волков О.И. Экономика предприятия: учебник. М.: ИНФРА, 1997. 176 с.; Семенов В.М. Экономика предприятия: учебное пособие. М.: Центр экономики и маркетинга, 1996. 184 с.

поставляемых с межступенчатым холодильным и сепарационным оборудованием, системой смазки и средствами КИПиА. Для работы компрессоров используется электрический привод. ДКС предназначена для компримирования топливного газа до рабочих параметров с последующей подачей на ГТУ.

Для очистки сточных вод от нефтепродуктов и фенолов ТОО «Актобе нефтепереработка» производительностью 120 м<sup>3</sup>/ч предлагается принципиальная технологическая схема (TC) [3; 6].

В данной принципиальной ТС в адсорбционную фильтрующую колонну предлагается загружать разработанный материал «ГрСМ-1». Также произведен расчет адсорбционного фильтра при загрузке «ГрСМ-1» [3; 4; 7].

Величина предотвращения антропогенного воздействия на водную среду оценивается показателем удельного регионального ущерба, который описывает пагубное влияния загрязнителей на водный бассейн и почву, свойства которых изменяются при воздействии загрязнителей<sup>3</sup>.

При очистке CB от фенолов гранулированным карбонатным шламом «ГрСМ-1» осуществляется расчет предотвращаемого экологического ущерба на окружающую среду (табл. 1).

Таблица 1
Расчет предотвращения ущерба окружающей среде при очистке промышленных сточных вод

Nº	Наименование показателей затрат	Цена, тыс. руб./год
1	Величина предотвращенного ущерба водоему при результате природоохранной деятельности	26 604
2	Величина предотвращенного ущерба от деградации почв в результате природоохранной деятельности	1,57
3	Величина предотвращенного ущерба водоему водохранилища	674,1

Table 1

Calculation of environmental damage prevention in industrial wastewater treatment

No.	Name of cost indicators	Price, thousand rubles/year
1	The amount of prevented damage to the reservoir as a result of environmental protection activities	26 604
2	The amount of damage prevented from soil degradation as a result of environmental protection activities	1.57
3	The amount of prevented damage to the reservoir	674.1

При внедрении природоохранных технологий очистки сточных вод от фенолов на ТОО «Актобе нефтепереработка» рассчитанная масса утилизируемых загрязняющих веществ, которые воздействуют на окружающую среду, составляет 5,2 условных т/год.

Таким образом, величина предотвращенного ущерба водоему водохранилища оценивается в 674 тыс. руб./год.

Технологии очистки промышленных CB отходом энергетики демонстрирует экономическую эффективность внедряемой технологии и является основным показателем применения данного метода доочистки сточных вод от загрязнений фенолами.

178

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Методика определения предотвращенного экологического вреда: утверждена и введена в действие Председателем Государственного комитета Российской Федерации по охране окружающей среды В.И. Даниловым-Данильяном 09.03.1999 г.

Для реализации предложенного метода производится расчет капитальных и эксплуатационных затрат, которые необходимы для функционирования новой технологии в системе охраны водной среды [8], значения затрат представлены в табл. 2.

Эффективность применения «ГрСМ-1» как адсорбента составляет 1 899,9 тыс. руб./год. Удельные затраты на 1  $\rm m^3$  очищаемой воды адсорбентом — 3,61 тыс. руб./год. Эффективность применения данной технологии равна 87 %.

Расчет экономической эффективности внедрения представленной технологии очистки сточных вод показывает экономическую эффективность и доказывает целесообразность ее внедрения.

Таблица 2 Экономическая эффективность адсорбционной технологии очистки промышленных сточных вод в год

Nº	Наименование показателей затрат	Цена, тыс. руб.
1	Капитальные вложения для реализации технологии	1704,8
2	Транспортировка материала, год	2,7
3	Предотвращенный экологический эффект водоему водохранилища	674
4	Амортизационные отчисления	204,3
5	Эксплуатационные затраты	837,7
6	Показатель приведенных затрат	305,1
7	Прирост неосуществленных возможностей получения дохода	67,4
8	Годовая экономическая эффективность водоохранных мероприятий	741,4
9	Экономическая эффективность внедрения технологии очистки сточных вод	436,3

Table 2
Economic efficiency of adsorption technology for industrial wastewater treatment per year

No.	Name of cost indicators	Price, thousand rubles
1	Capital investments for the implementation of the technology	1704.8
2	Material transportation, year	2.7
3	Prevented environmental impact to the reservoir reservoir	674
4	Depreciation and amortisation	204.3
5	Operating costs	837.7
6	Indicator of reduced costs	305.1
7	The increase in unrealized revenue opportunities	67.4
8	Annual economic efficiency of water protection measures	741.4
9	The economic efficiency of the introduction of wastewater treatment technology	436.3

Таблица 3 Расчет теплового эффекта котла при сжигании насыщенного фенолами «ГрСМ-1»

Nº	Наименование показателей	Значение
1	Объем окислителя (воздуха) в объеме (м³), м³/кг	6,3
2	Действительный расход воздуха, м <sup>3</sup> /кг	6,6
3	Массовый расход воздуха, кг/кг	7,74
4	Объем дымовых газов, выбрасываемых в атмосферу, кг/с	5,5
5	КПД котла, %	84,35
6	Общий расход топлива, кг/с	1,98
7	Расхода топлива в котле, кг/с	0,925

Table 3

Calculation of the thermal effect of the boiler when burning saturated with phenols "GrSM-1"

No.	Name of indicators	Value
1	Volume of oxidizer (air) in volume (m³), m³/kg	6.3
2	Actual air flow, m <sup>3</sup> /kg	6.6
3	The mass flow rate of air, kg/kg	7.74
4	Volume of flue gases released into the atmosphere, kg/s	5.5
5	Boiler efficiency, %	84.35
6	Total fuel consumption, kg/s	1.98
7	Fuel consumption in the boiler, kg/s	0.925

При использовании отработанного сорбционного материала «ГрСМ-1» как топливного, котельной производится тепловой расчет его сжигания. Тепловой расчет сжигания «ГрСМ-1» представлен в табл. 3.

#### Заключение

Экспериментальные исследования предложенной схемы адсорбционной очистки СВ ТОО «Актобе нефтепереработка» от фенолов гранулированным модифицированным карбонатным шламом «ГрСМ-1» показывают эффективность очистки 90 %.

На основе полученных экспериментальных данных эффективности очистки сточных вод карбонатным шламом произведен расчет экономической эффективности и предотвращения экологического ущерба при применении предложенной технологии очистки сточных вод от фенолов.

Результат экономического расчета водоохранных мероприятий составляет 741,4 тыс. руб./год, а экономическая эффективность от внедрения природоохранных технологий очистки сточных вод от фенолов равна 436,3 тыс. руб./год. Срок окупаемости данной технологии — 4 года.

Произведены тепловой расчет котла, в том числе расчет объема воздуха и продуктов сгорания, расчет вредных выбросов в атмосферу при сжигании «ГрСМ-1», расчет энтальпии продуктов сгорания, расчет КПД котла и расхода топлива, расчет токсичности образованной золы при сжигании «ГрСМ-1». КПД котла составил 84,35 %, расход топлива в котле -0, 92 кг/с.

Применение адсорбционной очистки сточных вод сорбционным материалом «ГрСМ-1» является рентабельным и обладает видимым экономическим эффектом, также влияние на окружающую среду минимизированы для ТОО «Актобе нефтепереработка».

## Список литературы

- [1] Sun X., Wang C., Li Y., Wang W., We J. Treatment of phenolic wastewater by combined Uf and Nf/Ro processes // Desalination. 2015. No. 355. Pp. 68–74.
- [2] Franz M., Arafat H.A., Pinto N.G. Effect of chemical surface heterogeneity on the adsorption mechanism of dissolved aromatics on activated carbon // Carbon. 2000. Vol. 38. Pp. 1807–1819.
- [3] Айкенова Н.Е., Николаева Л.А. Очистка промышленных сточных вод от фенолов // Вопросы современной науки и практики Университета имени В.И. Вернадского. 2019. № 3 (73). 9 с.
- [4] Лаптев А.Г. Модели пограничного слоя и расчет тепломассообменных процессов. Казань: Изд-во Казанского ун-та, 2007. 500 с.

- [5] Ларин Б.М., Бушуев Е.Н. Основы математического моделирования химико-техно-логических процессов обработки теплоносителя на ТЭС и АЭС. М.: МЭИ, 2000. 310 с.
- [6] *Лупейко Т.Г., Баян Е.М., Горбунова М.О.* Исследование техногенного карбонатосодержащего отхода для очистки водных растворов от ионов никеля (Ni) // Журнал прикладной химии. 2004. № 2. С. 87–91.
- [7] Николаева Л.А., Голубчиков М.А. очистка производственных сточных вод от нефтепродуктов модифицированными сорбционными материалами на основе карбонатного шлама // Водоснабжение и санитарная техника. 2016. № 11. С. 50–57.
- [8] Экология нефтегазового комплекса: в 2 т. Т. 1 / под ред. А.И. Владимирова, В.В. Ремизова. М.: Нефть и газ, 2013. 416 с.

#### References

- [1] Sun X, Wang C, Li Y, Wang W, We J. Treatment of phenolic wastewater by combined Uf and Nf/Ro processes. *Desalination*. 2015;355:68–74.
- [2] Franz M, Arafat HA, Pinto NG. Effect of chemical surface heterogeneity on the adsorption mechanism of dissolved aromatics on activated carbon. *Carbon*. 2000;38:1807–1819.
- [3] Aikenova NE, Nikolaeva LA. Purification of industrial wastewater from phenols. *Problems of Contemporary Science and Practice. Vernadsky University.* 2019;(3(73)):9. (In Russ.)
- [4] Laptev AG. Models of the boundary layer and calculation of heat and mass transfer processes. Kazan: Publishing House of Kazan University; 2007. (In Russ.)
- [5] Larin BM. Fundamentals of mathematical modeling of chemical-technological processes of processing coolant at thermal power plants and nuclear power plants. Moscow: MPEI Publ.; 2000. (In Russ.)
- [6] Lupeyko TG, Bayan EM, Gorbunova MO. Research of technogenic carbonate-containing waste for purification of water solutions from nickel ions (Ni)]. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2004;(2):87–91. (In Russ.)
- [7] Nikolaeva LA, Golubchikov MA. Purification of industrial wastewater from petroleum products by modified sorption materials based on carbonate sludge. *Water Supply and Sanitary Technique*. 2016;(11):50–57. (In Russ.)
- [8] Vladimirova AI, Remizova VV. (eds.) *Ecology of the oil and gas complex*. Moscow: Neft' i Gaz Publ.; 2013. (In Russ.)

#### Сведения об авторах:

Николаева Лариса Андреевна, доктор технических наук, профессор кафедры «Технологии в энергетике и нефтегазопереработке», Казанский государственный энергетический университет. E-mail: larisanik16@mail.ru

Айкенова Нурия Еркиновна, аспирант, кафедра «Технологии в энергетике и нефтегазопереработке», Казанский государственный энергетический университет. Е-mail: twrpx99@mail.ru Демин Алексей Владимирович, доктор технических наук, профессор кафедры «Инженерная экология и безопасность труда», Казанский государственный энергетический университет. Е-mail: alexei demin@mail.ru

#### **Bio notes:**

Larisa A. Nikolaeva, Doctor of Technical Sciences, Professor of the Department "Technologies in Energy and Oil and Gas Processing", Kazan State Power Engineering University. E-mail: larisanik16@mail.ru

Nuriya E. Aikenova, postgraduate student, Department "Technologies in Energy and Oil and Gas Processing", Kazan State Power Engineering University. E-mail: twrpx99@mail.ru

Alexey V. Demin, Doctor of Technical Sciences, Professor of the Department "Engineering Ecology and Labor Safety", Kazan State Power Engineering University. E-mail: alexei\_demin@mail.ru