УДК 665.662

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРЕДПРИЯТИЙ И ОБЕСПЕЧЕНИЕ ОБОРОТНОГО ВОДОСНАБЖЕНИЯ

DEVELOPMENT OF TECHNOLOGY FOR WASTEWATER TREATMENT OF PETROCHEMICAL ENTERPRISES AND PROVISION OF RECYCLED WATER SUPPLY

Ковригина Татьяна Васильевна
кандидат химических наук, ассоциированный профессор,
ведущий научный сотрудник лаборатории
ионообменных смол и мембран,
АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова»,
Республика Казахстан
kovriginatat@mail.ru

Мельников Евгений Александрович
PhD, научный сотрудник лаборатории
ионообменных смол и мембран,
АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова»,
Республика Казахстан
sebas273@mail.ru

Чалов Тулеген Каменович
доктор химических наук, профессор,
главный научный сотрудник лаборатории
ионообменных смол и мембран,
АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова»,
Республика Казахстан
chalov.45@mail.ru

Ергожин Едил Ергожаевич
академик НАН РК, доктор химических наук, профессор,
заведующий лабораторией ионообменных смол и мембран,
генеральный директор АО «Институт химических наук
им. А.Б. Бектурова»,
Республика Казахстан
ics_rk@mail.ru

Kovrigina Tatyana Vasilyevna
Candidate of Chemical Sciences,
Associated Professor,
Leading Researcher of the laboratory of
ion exchange resins and membranes,
JSC «Institute of Chemical Sciences
named A.B. Bekturov»,
Republic of Kazakhstan
kovriginatat@mail.ru

Melnikov Yevgeniy Aleksandrovich
PhD, Researcher of the laboratory of
ion exchange resins and membranes,
JSC «Institute of Chemical Sciences
named A.B. Bekturov»,
Republic of Kazakhstan
sebas273@mail.ru

Chalov Tulegen Kamenovich
Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Chief researcher of the laboratory of
ion exchange resins and membranes,
JSC «Institute of Chemical Sciences
named A.B. Bekturov»,
Republic of Kazakhstan
chalov.45@mail.ru

Ergozhin Edil Ergozhayevich
Academician of National Academy of
Sciences of the Republic of Kazakhstan,
Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Head of the laboratory of ion exchange
resins and membranes,
General Director of JSC «Institute of
Chemical Sciences named A.B. Bekturov»,
Republic of Kazakhstan
ics_rk@mail.ru

Аннотация. В статье приведены данные по проведению работ для повышения качества подпиточной и оборотной воды нефтехимического предприятия ТОО «ПетроКазахстан-ОйлПродактс» (г. Шымкент). Изучена эффективность подобранных методов для снижения образования отложений на поверхности теплообменных аппаратов. Изготовлен стенд для проведения испытаний пилотной обратноосмотической установки производительностью 600 л/ч на воде, привезенной с завода. Разработана технологическая схема пилотной обратноосмотической установки. На основании проведенных пилотных испытаний разработано техническое задание и предоставлены соответствующие рекомендации по повышению качества оборотной и подпиточной воды вышеуказанного завода.

Ключевые слова: сточные воды нефтехимического производства, экспериментальный стенд, технологическая схема, прибор электромагнитной обработки, пилотная обратноосмотическая установка, жесткость воды, техническое задание, рекомендации по повышению качества оборотной воды.

Annotation. The article contains data on the performance of works to improve the quality of the make-up and circulating water of the petrochemical enterprise LLP «PetroKazakhstanOilProducts» (Shymkent). The efficiency of the selected methods for reducing the formation of deposits on the surface of heat exchangers has been studied. A stand for testing a pilot reverse osmosis plant with a capacity of 600 l/h on water, brought from the plant, was made. The technological scheme of the pilot reverse osmosis plant has been developed. Based on the conducted pilot tests, a technical task was developed and appropriate recommendations were given to improve the quality of the circulating and make-up water of the above plant.

Keywords: wastewater of petrochemical production, experimental stand, technological scheme, electromagnetic processing device, pilot reverse osmosis unit, water hardness, technical specification, recommendations for improving the quality of recycled water.

Введение

В настоящее время существуют различные способы очистки воды с использованием классических технологий, основанных на применении напорных, осадительных, сорбционных, ионообменных и др. фильтров. Все больше внимания уделяется поиску новых перспективных методов очистки воды, более компактных, дешевых, простых в эксплуатации по сравнению с традиционными. К их числу следует отнести способы очистки воды с применением ультрафильтрационных и обратноосмотических мембранных технологий. Широкое внедрение таких процессов в практику стало возможно благодаря развитию науки о полимерах и использованию синтетических высокомолекулярных пленочных материалов с активными группами [1].

Мембранные методы – современный инструмент реализации ряда приоритетных направлений развития науки, технологий и техники, их практическое значение связано, прежде всего, с решением глобальных проблем, стоящих перед человечеством в XXI в.: создание высоких технологий, обеспечение безопасности проживания, производство экологически чистых продуктов питания, высококачественной питьевой воды, а также формирование должного баланса между решением социально-экономических проблем и сохранением окружающей среды [2–8].

Обратный осмос используется в нашей стране с начала 1970-х годов в различных технологиях очистки воды от примесей, в т.ч. для опреснения воды [9]. Современные промышленные установки обратного осмоса включают фильтр тонкой очистки воды, систему реагентной подготовки, насос высокого давления, блок фильтрующих модулей, блок химической промывки.

Обратный осмос как метод обработки воды применяется, как правило, в непрерывных процессах. Опресненная вода поступает в резервуар, изготовленный из коррозионно-стойкого материала (полиэтилен, полипропилен, высококачественная сталь). Из этого резервуара опресненная вода подается потребителю при помощи насоса, изготовленного из высококачественной стали (в отдельных случаях после обратноосмотической установки на линии устанавливается фильтр смешанного действия). Особые преимущества обратного осмоса заключаются в его высокой экологической безопасности. Здесь не применяются ни кислоты, ни щелочи, что резко снижает нагрузку на сточные воды и улучшает производственную безопасность. Примеры практического применения метода: Питьевая вода, получаемая из морских и солоноватых вод – Охлаждающая вода – Воздухоочистители – Питательная вода для котлов – Увлажнители воздуха – Стерилизаторы [10].

Одна из главных проблем промышленного водопотребления состоит в сокращении объема водопользования и сброса сточных вод. Важнейшим условием для функционирования ряда предприятий и промышленных комплексов является наличие замкнутых циклов водопользования, так называемых оборотных систем водопотребления. Данные мероприятия направлены на снижение нагрузки на общегородские очистные сооружения, минимизацию антропогенного воздействия на окружающую среду и в целом на повышение устойчивости экологического равновесия природных экосистем урбанизированных территорий.

Одними из наиболее опасных для окружающей среды загрязняющих веществ выступают нефтепродукты и их производные. Как правило, данный комплекс загрязнителей является составной частью стока промышленных объектов по производству синтетических красителей, гербицидов, сточных вод нефтеперерабатывающих заводов, а также автомоечных станций. Одна из основных проблем низкой эффективности очистки сточной воды – неправильный подбор локального очистного оборудования и технологической схемы очистки в целом. При проектировании или монтаже готовой очистной системы необходимо учитывать не только производительность станции, но и изменяющиеся качественные и количественные показатели загрязненности стока.

Оборотные и замкнутые системы промышленного водоснабжения тесно связаны с повышением эффективности очистки сточных вод, снижением ее себестоимости и интенсификации методов извлечения загрязняющих веществ.

Ввиду сложности состава очищаемых нефтесодержащих вод и высоких требований к степени очистки в технологических схемах очистных станций используются комбинации различных методов.

Очистные сооружения общего типа, предназначенные для очистки нефтесодержащих вод, включают в себя, как правило, комплекс механических, физико-химических и биологических методов очистки. В локальных очистных установках, как правило, ограничиваются оборудованием механической очистки, таким как песколовки, нефтеловушки, отстойники и фильтры. На этих сооружениях удаляют грубодисперсные примеси. К сооружениям физико-химической очистки относятся флотационные установки с применением химических реагентов, установки с применением коагулянтов для коллоидных примесей. К сооружениям биологической очистки – аэротенки, биофильтры, биологические пруды и др.

Из всего вышесказанного видно, что решение проблемы охраны природных ресурсов от загрязнений и рациональное их использование является актуальной задачей современности. Большое значение имеет воспроизводство водных ресурсов, предусматривающее защиту от загрязнения и истощения, глубокую очистку загрязненных сточных вод на очистных сооружениях с последующим их использованием в техническом водоснабжении, а также всемерное сокращение сброса промышленных

сточных вод в реки. Решению указанного круга задач может в значительной степени способствовать разработка и развитие мембранных технологий. Использование мембран сейчас идет чрезвычайно интенсивно – технологии упрощаются, совершенствуются аппараты и установки, расширяются области применения для каждого типа воды. В каждом отдельном случае применения мембран разрабатывается собственный технологический процесс. В зависимости от размеров пор и необходимости задерживать те или иные загрязнения используют различные типы мембранных технологий. Применение стандартизированных мембранных аппаратов дает возможность создавать модульные системы различной производительности и назначения [11].

Предлагаемые современные технические решения должны отвечать ряду требований, а именно быть энергоресурсосберегающими, экологически безопасными, экономически целесообразными и вместе с тем высокоэффективными.

Целью данной работы явилось обеспечение повышения качества оборотного водоснабжения нефтехимического предприятия ТОО «Петро-КазахстанОйлПродактс» (г. Шымкент).

Результаты и их обсуждение

Одна из главных проблем промышленного водопотребления состоит в сокращении объема водопользования и сброса сточных вод. Важнейшим условием для функционирования ряда предприятий и промышленных комплексов является наличие замкнутых циклов водопользования, так называемых оборотных систем водопотребления. Данные мероприятия направлены на снижение нагрузки на общегородские очистные сооружения, минимизацию антропогенного воздействия на окружающую среду и в целом на повышение устойчивости экологического равновесия природных экосистем урбанизированных территорий.

Одними из наиболее опасных для окружающей среды загрязняющих веществ выступают нефтепродукты и их производные. Как правило, данный комплекс загрязнителей является составной частью стока промышленных объектов по производству синтетических красителей, гербицидов, сточных вод нефтеперерабатывающих заводов, а также автомоечных станций. Одна из основных проблем низкой эффективности очистки сточной воды – неправильный подбор локального очистного оборудования и технологической схемы очистки в целом. При проектировании или монтаже готовой очистной системы необходимо учитывать не только производительность станции, но и изменяющиеся качественные и количественные показатели загрязненности стока.

В таблице 1 представлены показатели качества воды ТОО «ПКОП» после каждой ступени очистки. По результатам анализов можно сделать вывод, что степень очистки на нефтеуловителях составляет до 98 %, но взвешенные вещества полностью не убираются и попадают обратно в систему.

Таблица 1 – Показатели качества свежей и оборотной воды ТОО «ПКОП»

№	Наименование пробы	Наименование контролируемого показателя	Единица измерения	Нормативная величина	Фактич. данные
1	Оборотная вода до нефтеотделителей	pH	ед.pH	7,0–9,1	8,6
		Общая щелочность	мг-экв/дм³	н.б. 6,5	5,0
		Общая жесткость	мг-экв/дм³	н.б. 20	6,0
		Содержание хлоридов	мг/дм³	н.б. 300	12,3
		Содержание сульфатов	мг/дм³	н.б. 500	63,6
		Нефтепродукты	мг/дм³	н.б. 30	0,12
		Взвешенные вещества	мг/дм³	н.б. 100	9.1
		Солесодержание (сухой остаток)	мг/дм³	н.б. 2000	330,8
2	Оборотная вода после выхода с нефтеотделителей	Нефтепродукты	мг/дм³	н.б. 25	0,09
		Взвешенные вещества	мг/дм³	н.б. 25	3,6
3	Охлажденная оборотная вода после градирен	pH	ед.pH	7,0-9,1	8,5
		Общая щелочность	мг-экв/дм³	н.б. 6,5	4,9
		Общая жесткость	мг-экв/дм³	н.б. 20	5,8
		Содержание хлоридов	мг/дм³	н.б. 300	16,3
		Содержание сульфатов	мг/дм³	н.б. 500	136,2
		Содержание меди	мг/дм³	н.б. 1,0	0,57
		Солесодержание (сухой остаток)	мг/дм³	н.б. 2000	206,1

Для решения этих задач предлагается следующая схема: оборотная вода после нефтеуловителей поступает на механические фильтры тонкой очистки от взвесей с рейтингом фильтрации 1 мкм и далее на установки обратного осмоса (нанофильтрации) для полного удаления из воды содей жесткости.

Схема экспериментального обратноосмотического стенда представлена на рисунке 1.

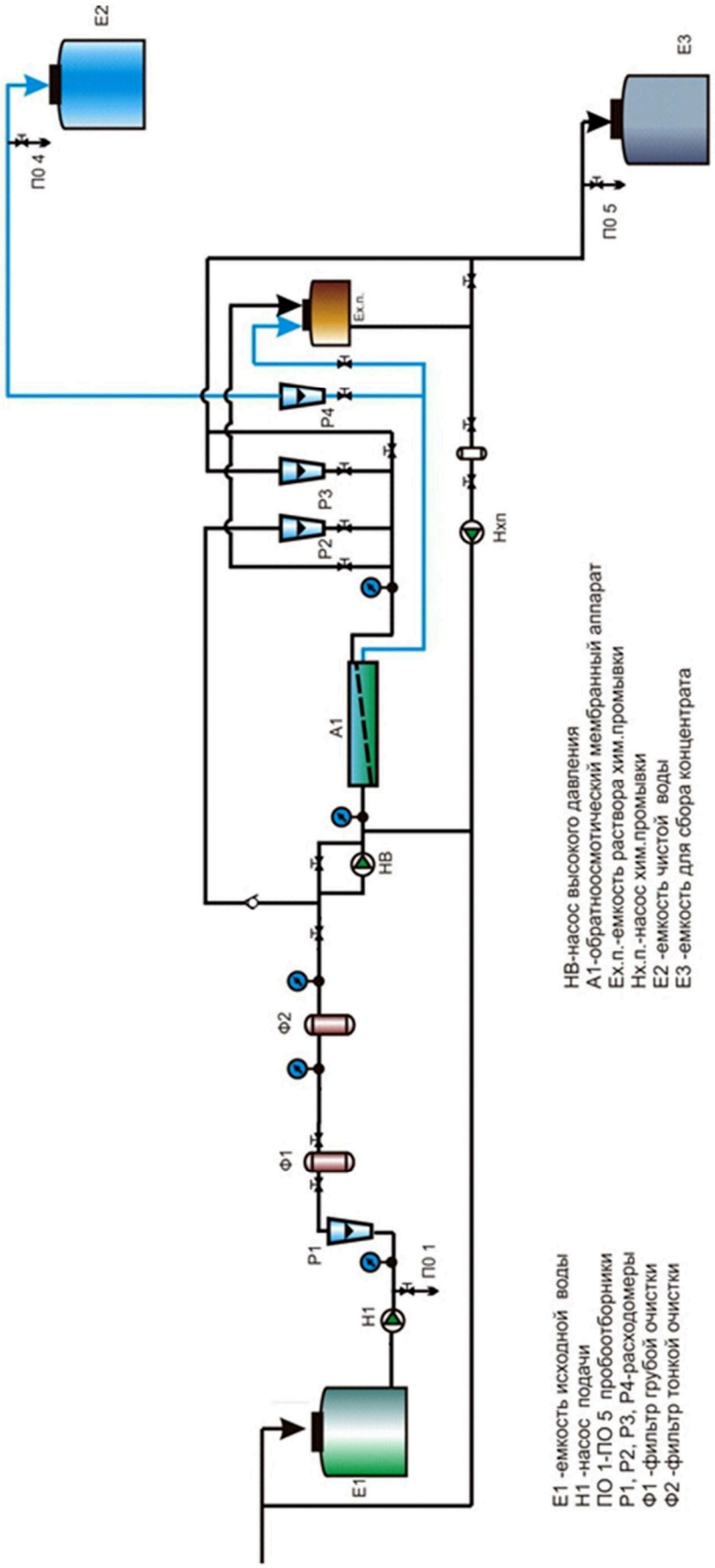

Рисунок 1 – Схема экспериментального обратноосмотического стенда

Схема очистки следующая: сточная вода поступает в исходную емкость, из которой насосом подается на фильтр предварительной грубой очистки с рейтингом фильтрации 50–80 мкм, затем на фильтр тонкой очистки (5 мкм), далее на обратноосмотическую установку, состоящую из одного мембранного модуля. Очищенная вода поступает в емкость чистой воды, а концентрат в емкость для сбора концентрата. Перед фильтрами и после фильтров установлены манометры, после каждого этапа очистки – пробоотборник. Расход пермеата, концентрата контролируется по расходомерам.

Методом обратного осмоса можно обессоливать воду с различным содержанием солей. Вода с исходным солесодержанием 0,3–1,0 г/л может быть на одной ступени обратного осмоса обессолена до 5–10 мг/л, т.е. примерно в сто раз.

Разработана технологическая схема пилотной обратноосмотической установки (рис. 2). Обратноосмотическая установка для опреснения воды представляет собой конструкцию, на раме которой размещены аппараты мембранные, шкаф управления, насос высокого давления.

В ходе дальнейших исследований изготовлена пилотная обратноосмотическая установка производительностью 600 л/ч, представленная на рисунке 3.

Известно [12, 13], что в процессе обессоливания сточной воды методом обратного осмоса возникают побочные явления, когда находящиеся в концентрате соли жесткости образуют микрокристаллы с выделением их на поверхности мембранного элемента. В результате, производительность опреснительной установки резко уменьшается, а мембранные элементы необходимо подвергать «химической» промывке или замене. Решить эту проблему можно при помощи магнитно-импульсной обработки воды в процессе обратного осмоса. Нами выбран электронный преобразователь солей жесткости серии «ТЕРМИТ», создаваемое динамическое электромагнитное поле которого, изменяет структуру кристаллов солей переменной жесткости. Вследствие этого, они не оседают на внутренней поверхности трубопроводов, а уже имеющиеся отложения постепенно разрушаются и удаляются потоком воды.

Дальнейшие работы проводились на обратноосмотической установке, совмещенной с прибором электромагнитной обработки (ПЭО).

В таблицах 2–4 приведены результаты обратноосмотического опреснения привезенных с ТОО «ПКОП» проб воды (пробы 1–3). Экспресс-методом TDS контролировалось общее солесодержание и pH в трактах опреснения (пермеата), в концентрактном тракте и исходной воды. Контроль проводили ультраметром 6P.

Таблица 1 – Результаты проведенных испытаний проб воды № 1

Время	$\Delta P_{вх.}$	$\Delta P_{вых.}$	$Q_{перм.}$	$Q_{конц.}$	$Q_{рец.}$	TDS, ppm			T, °C			pH		
						исх.	перм.	конц.	исх.	перм.	конц.	исх.	перм.	конц.
9-00	6,5	5,5	600	100	1000	1438,9	59,39	3026	27,9	30,4	31,1	9,1	6,9	7,9
13-00	6,5	5,5	600	100	1000	1438,9	49,65	2920	33,4	34,6	34,9	9,1	6,9	7,8
17-00	6,5	5,5	600	100	1000	1438,9	49,03	2828	36,5	36,8	36,5	9,1	6,9	7,8

Таблица 2 – Результаты проведенных испытаний проб воды № 2

Время	$\Delta P_{вх.}$	$\Delta P_{вых.}$	$Q_{перм.}$	$Q_{конц.}$	$Q_{рец.}$	TDS, ppm			T, °C			pH		
						исх.	перм.	конц.	исх.	перм.	конц.	исх.	перм.	конц.
9-00	6,5	5,5	600	100	1000	1102,5	41,95	1579	28,1	29,2	30,7	9,1	6,7	7,9
13-00	6,5	5,5	600	100	1000	1102,5	37,19	1555	31,2	35,7	35,8	9,1	6,4	7,8
17-00	6,5	5,5	600	100	1000	1102,5	34,60	1524	36,4	36,9	38,1	9,1	6,4	7,7

Таблица 3 – Результаты проведенных испытаний проб воды № 3

Время	$\Delta P_{вх.}$	$\Delta P_{вых.}$	$Q_{перм.}$	$Q_{конц.}$	$Q_{рец.}$	TDS, ppm			T, °C			pH		
						исх.	перм.	конц.	исх.	перм.	конц.	исх.	перм.	конц.
9-00	6,5	5,5	600	100	1000	972,5	35,51	2180	30,4	32,3	32,5	9,1	7,0	7,7
13-00	6,5	5,5	600	100	1000	972,5	32,15	1998	33,6	34,2	34,7	9,1	6,8	7,7
17-00	6,5	5,5	600	100	1000	972,5	29,47	1822	35,7	36,3	37,2	9,1	6,8	7,7

В результате проведенных исследований установлено, что общее солесодержание в пробах воды снизилось от 1400 до 60 мг/л, а pH от 9,0 до 6,5-7,0. При этом сброс рассола снижен до 100 л/ч, что составляет 14 % от исходной воды.

Жесткость воды 1-ой пробы снизилась с 11,0 до 0,20, 2-ой – с 14,45 до 0,20, 3-ей – с 10,05 до 0,20 мг-экв/дм^3, что говорит о ее снижении в 50-70 раз.

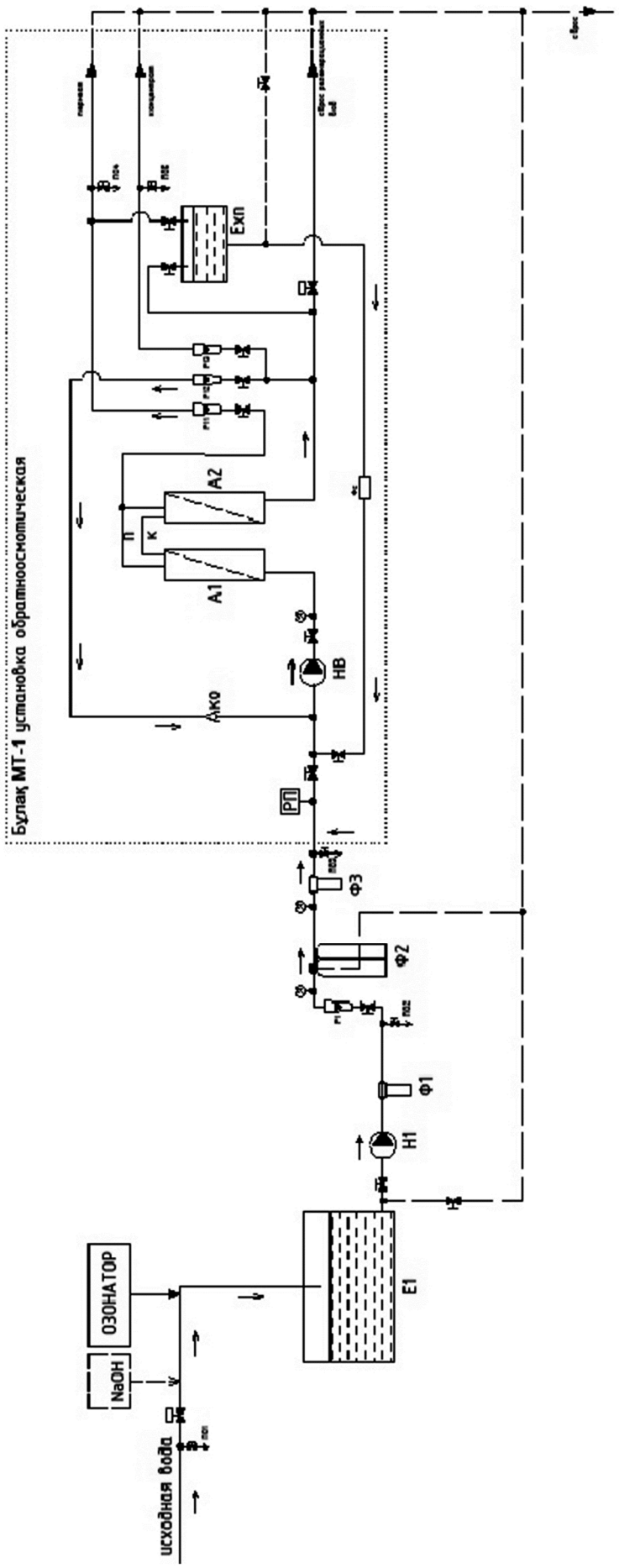

Рисунок 2 – Технологическая схема пилотной обратноосмотической установки

Рисунок 3 – Пилотная обратноосмотическая установка

На основании проведенных пилотных испытаний разработано следующее *техническое задание:*

Технические характеристики: производительность – 5 м^3/ч, сбросы рассола 0,5–1 м^3/ч, рабочее давление 12–14 бар (в зависимости от температуры раствора), напряжение – 380 В.

Рекомендации по повышению по повышению качества оборотной воды на ТОО «ПКОП»: применение технологии обратного осмоса с электромагнитной обработкой исходной воды, что позволит уменьшить сброс концентрата до 10 % и исключить применение ингибитора отложения минеральных солей, тем самым снизив расходы на реагенты.

Работа выполнена по гранту Комитета науки Министерства образования и науки Республики Казахстан № AP05131439 на тему «Синтез и модификация наноструктурных ионообменных мембран и создание на их основе инновационных систем водоподготовки».

Литература:

1. Ергожин Е.Е., Чалов Т.К., Хакимболатова К.Х. Мембраны и мембранные технологии. – Алматы : ИП Бекетаева, 2017. – 260 с.
2. Дубяга В.П., Бесфамильный И.Б. Нанотехнологии и мембраны // Крит. технологии. Мембраны. – 2005. – № 3. – С. 11–16.
3. Рябчиков Б.Е. Современные методы подготовки воды для промышленного и бытового использования. – М. : ДеЛи принт, 2004. – 328 с.
4. Кочаров Р.Г. Теоретические основы обратного осмоса : учебное пособие. – М. : РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2007. – 132 с.
5. Reverse Osmosis and Nanofiltration (M46), Second Edition, Softbound // American Water Works Association. – 2007. – 226 p.
6. Кочаров Р.Г., Каграманов Г.Г. Расчет установок мембранного разделения жидких смесей. – М. : РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2007. – 188 с.
7. Pabby A.K., Rizvi S.S.H., Sastre A.M. Handbook of membrane separations. – Francis : Taylor, 2009. – 1184 p.
8. Noble R.D., S. Stern A. Membrane separations technology. Principles and Applications. – Amsterdam : Elsevier Science, 2003. – 716 p.
9. Разработка метода очистки сточных вод от трудноокисляемых органических соединений / Г.Г. Ягафарова [и др.] // Вода: химия и экология. – 2016. – № 1. – С. 24–29.
10. Камалдинова О.С., Бугранова И.Э., Биказакова Г.М. Опреснение воды обратным осмосом // Научный вестник техн. института – филиала ФГБОУ ВПО «Ульяновская ГСХА им. П.А. Столыпина». – 2013. – № 12. – С. 179–183.
11. Первов А.Г., Телитченко Л.А. Мембранные технологии очистки воды // Экология производства. – 2005. – № 11. – С. 70–74.
12. Ибрагимова О.А., Колесников И.К., Халиков А.А. Очистка, обеззараживание и обессоливание воды пространственным электромагнитным полем // Энергосбережение и водоподготовка. – 2014. – № 3. – С. 9–13.
13. Рунов Д.М., Лаптев А.Г. Определение влияния электромагнитной обработки воды на предотвращение процесса накипеобразования // Энергосбережение и водоподготовка. – 2014. – № 5. – С. 22–26.

References:

1. Ergozhin E.E., Chalov T.K., Khakimbolatova K.Kh. Membranes and Membrane Technologies. – Almaty : IE Beketayeva, 2017. – 260 p.

2. Dubyaga V.P., Besfamilniy I.B. Nanotechnologies and membranes // Crit. technologies. Membranes. – 2005. – № 3. – P. 11–16.

3. Ryabchikov B.Ye. Modern methods of preparing water for industrial and domestic use. – M. : DeLee Print, 2004. – 328 p.

4. Kocharov R.G. Theoretical Foundations of Reverse Osmosis : Study Guide. – M. : RCTU them. D.I. Mendeleyev, 2007. – 132 p.

5. Reverse Osmosis and Nanofiltration (M46), Second Edition, Softbound // American Water Works Association. – 2007. – 226 p.

6. Kocharov R.G., Kagramanov G.G. Calculation of membrane separation systems for liquid mixtures. – M. : RCTU them. D.I. Mendeleyev. – 188 p.

7. Pabby A.K., Rizvi S.S.H., Sastre A.M. Handbook of membrane separations. – Francis : Taylor, 2009. – 1184 p.

8. Noble R.D., S. Stern A. Membrane separations technology. Principles and Applications. – Amsterdam : Elsevier Science, 2003. – 716 p.

9. The development of a method for wastewater treatment from difficult–to–oxidize organic compounds / G.G. Yagafarova [etc.] // Water: chemistry and ecology. – 2016. – № 1. – P. 24–29.

10. Kamaldinova O.S., Bugranova I.E., Bikazakova G.M. Desalination of water by reverse osmosis // Scientific Herald tech. Institute – a branch of the FGBOU HPE «Ulyanovsk State Agricultural Academy named P.A. Stolypin». – 2013. – № 12. – P. 179–183.

11. Pervov A.G., Telitchenko L.A. Membrane water treatment technologies // Ecology of production. – 2005. – № 11. – P. 70–74.

12. Ibragimova O.A., Kolesnikov I.K., Khalikov A.A. Cleaning, disinfection and desalination of water by a spatial electromagnetic field // Energy saving and water treatment. – 2014. – № 3. – P. 9–13.

13. Runov D.M., Laptev A.G. Determination of the influence of electromagnetic water treatment on the prevention of the process of scale formation // Energy saving and water treatment. – 2014. – № 5. – P. 22–26.