DOI: 10.17122/ntj-oil-2019-4-159-166

УДК 502.13

Л.Р. Акчурина, Г.Г. Ягафарова, Л.А. Насырова, А.Х. Сафаров

(Уфимский государственный нефтяной технический университет,
г. Уфа, Российская Федерация)

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ БИОЛОГИЧЕСКИХ ОЧИСТНЫХ СООРУЖЕНИЙ НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ И НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИХ ПРЕДПРИЯТИЙ

Liliya R. Akchurina, Guzel G. Yagafarova, Liliya A. Nasyrova,
Albert Kh. Safarov (Ufa State Petroleum Technological University,
Ufa, Russian Federation)

IMPROVEMENT OF BIOLOGICAL TREATMENT FACILITIES OF PETROCHEMICAL INDUSTRIES AND REFINERIES

Введение

В настоящее время проблема загрязнения водных объектов сточными водами промышленных предприятий стоит особенно остро. Вещества, присутствующие в стоках нефтехимических и нефтеперерабатывающих заводов, в частности нефтепродукты, ароматические и полиароматические соединения, тяжелые металлы, оказывают крайне негативное влияние на природные экосистемы водных объектов. Наиболее перспективным и экологически безопасным методом очистки сточных вод на сегодняшний день является биологическая очистка.

Цели и задачи

Анализ и оценка эффективности процесса очистки сточных вод на биологических очистных сооружениях (БОС) филиала ПАО АНК «Башнефть» «Башнефть Уфанефтехим» до и после внедрения инновационной технологии очистки с использованием мембранного биореактора (МБР).

Background

Currently, the problem of water bodies pollution by sewage from industrial enterprises is rather urgent. Substances present in the effluent of petrochemical and oil refineries, in particular petroleum products, aromatic and polyaromatic compounds, heavy metals, have a very negative impact on the natural ecosystems of water bodies. The most promising and environmentally friendly method of wastewater treatment today is biological treatment.

Aims and Objectives

Analysis and evaluation of the effectiveness of the wastewater treatment process at biological treatment plants (BTP) of Bashneft Ufaneftekhim, a branch of PJSC ANK Bashneft, before and after the introduction of innovative treatment technology using a membrane bioreactor (MBR).

Методы

Пробы сточных вод отбирались в соответствии с ГОСТ 31861-2012. Исследования проводили по стандартным методикам в аккредитованной лаборатории. Объектами исследования являлись стоки, поступающие на очистку, и очищенные сточные воды после БОС. В качестве изучаемых периодов были выбраны данные за 2016 (до внедрения) и 2018 (после внедрения) годы.

Результаты

В работе приведены характеристики ранее существовавшей и внедренной технологий, отмечены их преимущества и недостатки. Приведены качественные и количественные характеристики сточных вод, поступающих на очистку. Произведен анализ содержания в сточных водах до и после внедрения системы с МБР следующих веществ: аммоний-ион, БПКполн, ХПК, фенолы летучие, нефтепродукты, железо. Проведенный анализ показал, что данная модернизация позволила значительно снизить содержание опасных поллютантов в очищенных стоках, доведя их значения до уровня ПДК. Таким образом, модернизация и широкое внедрение систем МБР на очистных сооружениях предприятий нефтехимической отрасли позволит в ближайшей перспективе соответствовать всем нормам и требованиям экологического законодательства.

Methods

Sewage samples were taken in accordance with State Standard 31861-2012. Studies were performed by standard methods in an accredited laboratory. The objects of study were the wastewater entering the treatment, and treated wastewater after the BTP. The studied periods were selected for 2016 (before implementation) and 2018 (after implementation) years.

Results

The paper presents the characteristics of the previously existing and introduced technologies, their advantages and disadvantages. The qualitative and quantitative characteristics of wastewater entering the treatment are given. An analysis was made of the content in the wastewater before and after the introduction of the system with MBR of the following substances: ammonium ion, BOD complete, COD, volatile phenols, petroleum products, iron. The analysis showed that this modernization has significantly reduced the content of hazardous pollutants in the treated effluent, bringing their values to the level of the MPC. Thus, the modernization and widespread introduction of MBR systems at the wastewater treatment facilities of petrochemical enterprises will in the near future meet all standards and requirements of environmental legislation.

Ключевые слова: биологические очистные сооружения; мембранный биореактор; сточные воды; загрязняющие вещества

Key words: biological treatment facilities; membrane bioreactor; waste water; pollutants

Введение

В настоящее время проблема загрязнения водных объектов сточными водами промышленных предприятий стоит особенно остро [1-3]. Вещества, присутствующие в стоках нефтехимических и нефтеперерабатывающих заводов, в частности нефтепродукты, ароматические и полиароматические соединения, тяжелые металлы, оказывают крайне негативное влияние на природные экосистемы водных объектов [4]. Наиболее перспек-

тивным и экологически безопасным методом очистки сточных вод на сегодняшний день является биологическая очистка. Однако традиционная технология полной биологической очистки, в основе которой лежит обезпечение в иловой смеси достаточно высокого содержания растворённого кислорода, устарела и не позволяет достичь очистки сточных вод до рыбохозяйственных значений ПДК. Как показывает мировой опыт, значительно повысить эффективность очистки можно за счет применения комплексных технологий,

включающих как аэробные, так и дополнительно анаэробные и аноксидные процессы в сочетании с мембранными технологиями [5-8].

Целью настоящей работы являлся анализ, сравнение и оценка эффективности процесса очистки сточных вод на биологических очистных сооружениях НПЗ до и после внедрения инновационной технологии очистки, с использованием мембранного биореактора (МБР). Дополнительно произведена эколого-экономическая оценка, а именно произведен расчёт снижения суммы платы за негативное воздействие на окружающую среду.

Объектами исследования являлись загрязнённые усредненные стоки от предприятий нефтеперерабатывающего и нефтехимического комплекса, расположенных в северной части города Уфа, поступающие на очистку, и очищенные сточные воды после биологических очистных сооружений (БОС) филиала ПАО АНК «Башнефть» «Башнефть-Уфанефтехим» (далее - Филиал) в 2016 г. (до внедрения) и в 2018 г. (после внедрения).

Пробы сточных вод отбирались в соответствии с ГОСТ 31861-2012. Исследования проводили по стандартным методикам в аккредитованной лаборатории.

Установка биологической очистки стоков Филиала была введена в эксплуатацию в 1958 году и функционировала без модернизации вплоть до 2017 г.

Сточные воды с расходом до 6000 м³/ч смешивались в смесителях и направлялись на двухступенчатую биохимическую очистку в присутствии кислорода воздуха в специальных сооружениях - аэротенках I и II ступеней очистки. Для разделения ила от стоков были предусмотрены вторичные и третичные радиальные гравитационные отстойники. Для удаления из сточных вод нерастворенных органических загрязнений (нефти и нефтепродуктов), взвешенных веществ, коллоидных органических загрязнений и частичного удаления растворенных органических соединений дополнительно использовалась установка напорной флотации. На конечном этапе стоки направлялись на доочистку в биологические пруды.

Описанная система относится к традиционным и имеет ряд существенных недостатков, таких как:

- относительно большие объемы очистных сооружений (общий объём аэротенков свыше 86000 м³, вторичных и третичных отстойников более 37000 м³, биопруда - 963000 м³);
- отсутствие специальной возможности удаления тяжелых металлов;
- неудовлетворительное протекание процесса нитрификации-денитрификации, о чём свидетельствуют высокие концентрации аммоний-иона в сбрасываемых в реку Белую сточных водах.

Существовавшая технология морально и физически устарела и не удовлетворяла современным требованиям к сбросу очищенных сточных вод в водные объекты (до ПДК_{рыбхоз}), что требовало проведение значительной модернизации. В 2017 г. был реализован масштабный природоохранный проект - реконструкция биологических очистных сооружений филиала ПАО АНК «Башнефть» «Башнефть-Уфанефтехим». С октября 2017 г. реконструированные биологические очистные сооружения введены в опытно-промышленную эксплуатацию, продолжающуюся и на сегодняшний день.

Принципиальная схема работы биологической стадии очистки на реконструированной установке приведена на рисунке 1.

Очистные сооружения спроектированы по технологии нитрификации и денитрификации. Иловая смесь самотеком проходит денитрификаторы (аноксидные зоны), затем аэротенки-нитрификаторы (аэробные зоны) и далее поступает в мембранные резервуары, где с помощью ультрафильтрационных мембран происходит фазовое разделение иловой смеси на пермеат (отфильтрованную воду) и циркуляционный активный ил [9].

Отфильтрованная вода откачивается на дальнейшую очистку, а циркуляционный активный ил поступает сначала в деаэрационные резервуары, где происходит расщепление нитратов и нитритов до молекулярного азота, и далее отводится в голову очистных сооружений.

Сравнительная оценка процесса очистки осуществлялась по 6 основным загрязнителям воды на НПЗ: аммоний-ион, БПКполн, ХПК, фенолы летучие, нефтепродукты, железо (растворимые формы).

Результаты системного мониторинга показали, что концентрация загрязняющих веществ в сточных водах, поступающих на БОС, варьируются в широких диапазонах (таблица 1).

Этот факт влияет на стабильность очистки, поскольку влияние колебаний входных

концентраций напрямую связано с концентрацией загрязняющих веществ на выходе в водный объект [10]. Стоит отметить, что среднее содержание аммоний-иона, ХПК, фенолов, нефтепродуктов в сточных водах, поступающих на очистку в 2018 г., в среднем уменьшилось по сравнению с 2016 г. В связи с этим корректно производить оценку по значению эффективности.

Результаты исследования компонентного состава очищенных стоков в 2016 и 2018 годах представлены на рисунках 1-5.

Таблица 1. Состав сточных вод, поступающих на очистку

№ п/п	Показатель	2016 год	2018 год
1	Аммоний-ион, мг/дм ³	69,44	34,52
2	Биохимическое потребление кислорода (БПК п), мг О ₂ /дм ³	78,30	82,66
3	Химическое потребление кислорода (ХПК), мг/дм ³	334	205
4	Фенолы летучие, мг/дм ³	1,83	1,93
5	Концентрация нефтепродукта, мг/дм ³	18,45	16,40
6	Железо, мг/дм ³	0,181	0,673

Рисунок 1. Динамика изменения концентрации ионов аммония в очищенных стоках

Рисунок 2. Динамика изменения БПК_{полн} в очищенных стоках

Рисунок 3. Динамика изменения ХПК в очищенных стоках

Рисунок 4. Динамика изменения концентрации нефтепродуктов в очищенных стоках

Рисунок 5. Динамика изменения концентрации ионов железа в очищенных стоках

Очень высокой в обоих вариантах является степень удаления фенолов и нефтепродуктов (свыше 99 %) (рисунок 4).

Эффективность очистки по аммоний увеличилась с 94,28 % до 98,36 % (рисунок 1). Семь месяцев в году значения иона аммония наблюдались ниже ПДК. Это свидетельствует о значительном повышении эффективности протекания нитрификации - процесса окисления аммонийных соединений сначала до нитритов, а потом до нитратов.

Удаление ХПК, БПК, фенолов, нефтепродуктов, биологически стойких загрязняющих веществ и других органических соединений в новой системе биологической очистки базируется на технологии использования МБР с применением активированного угля. В этом процессе активированный уголь дозируется в биологический реактор (аэротенки) и затем улавливается мембранами ультрафильтрации, представляющими собой барьер для мельчайших частиц, включая бактерии, с пропускной способностью пор размером 0,04 мкм.

На рисунках 2 и 3 наглядно видно, что концентрации ХПК и БПК_{полн} в очищенных водах после внедрения новой технологии значительно снизились.

Эффективность удаления БПК увеличилась на 6 %, среднегодовая концентрация составила 2,44 мг О₂/дм³, ниже ПДК.

В старой технологии отсутствовала специальная стадия очистки от тяжелых металлов (ТМ), что являлось значительным упущением и приводило к постоянным превышениям концентраций ТМ в сточных водах.

Использование МБР позволило предусмотреть перед аэротенками узел по удалению ТМ, где предусмотрена подача химреагента, для перевода растворённых металлов в нерастворённую форму и последующего удаления на мембранах (металлы в нерастворённой форме не проходят сквозь мембраны).

Таким образом, эффективность удаления ионов железа (продукты коррозии оборудования) возросла практически вдвое с 50,88 % до 95,50 %, несмотря на значительное увеличение концентрации ионов железа во входном потоке по сравнению с 2016 годом (практически в 4 раза). Это позволило практически исключить превышения в стоках по данному веществу (рисунок 5).

В таблице 2 приведены результаты расчёта платы за негативное воздействие на окружающую среду.

Таблица 2. Сравнительный расчёт платы за негативное воздействие на окружающую среду

№п /п	Показатель	Плата за НВОС до внедрения системы с МБР (2016 г.), руб.	Плата за НВОС после внедрения системы с МБР (2018 г.), руб.	Разница в процентном соотношении, %
1	Аммоний-ион, г/дм ³	1 471 597	209 292	-85,78
2	БПК _{полн} , мг О ₂ /дм ³	518 446	184 691	-64,38
3	Фенол, мг/дм ³	1 285 769	1 163 151	-9,54
4	Нефтепродукты, мг/дм ³	488 213	250 218	-48,75
5	Железо, мг/дм ³	6 595	2 247	-65,98
Итого:		3 770 614	1 809 599	-52,01

В среднем плата снизилась более чем на 50 %. Более того, проведенная модернизация позволила снизить риск административных санкций, в том числе в форме приостановки деятельности до 90 сут, что неизбежно привело бы к колоссальным потерям прибыли от деятельности, а также к остановке более чем 50 предприятий, стоки которых поступают на очистку на БОС через объединенную (общесплавную) систему канализации. Несмотря на то, что опытно-промышленная эксплуатация и пусконаладочные работы ещё не завершены, уже видна положительная разница: значительно снизилось содержание опасных поллютантов в очищенных стоках, существенно повысилось качество очистки.

Список литературы

1. Ягафарова Г.Г., Валахметова Ю.А., Леонтьева С.В., Сафаров А.Х. Очистка водных объектов от экотоксикантов. Уфа: Изд-во УГНТУ, 2018. 266 с.
2. Ревич Б.А. К оценке влияния деятельности ТЭК на качество окружающей среды и здоровье населения // Проблемы прогнозирования. 2010. № 4. С. 87-99.
3. Бактыбаева З.Б., Сулейманов Р.А., Валеев Т.К., Рахматуллин Н.Р. Оценка воздействия нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности на эколого-гигиеническое состояние объектов окружающей среды и здоровье населения // Медицина труда и экология человека. 2018. № 4. С. 12-26.
4. Пат. 2624038 РФ, МПК С 02 F 3/34. Способ очистки водных объектов от пленочных и эмульгированных нефтепродуктов / Г.Г. Ягафарова, Л.Р. Акчурина, А.Х. Сафаров. 2016112076, Заявлено 30.03.2016; Опубл. 30.06.2017, Бюл. № 19.
5. Козлов М.Н., Дорофеев А.Г., Асеева В.Г. Микробиологический контроль активного ила биореакторов очистки сточных вод от биогенных элементов. М.: Наука, 2012. 80 с.
6. Fabio S., Malamis S. Optimization of Membrane Bioreactors for the Treatment of Petrochemical Wastewater under Transient Conditions // Chemical Engineering Transactions. 2013. No. 32. P. 7-12.
7. Mahmoudkhani R., MokhtariAzar Ak. Treatment of Contaminated Waters with Petroleum by Moving Bed Biofilm Reactor (MBBR) // International Conference on Life Science and Engineering IPCBEE. 2012. No. 3. pp. 12-16.
8. Kulkarni S. J. Biological Treatment of Petroleum Wastewater: A Review on Research and Studies // International Journal of Petroleum and Petrochemical Engineering. 2016. Vol. 2. No. 2. P. 17-21.
9. Серпокрылов Н.С., Вильсон Е.В., Долженко Л.А., Саид М.А. Особенности пуска сооруже-

Вывод

Модернизация и широкое внедрение систем МБР на очистных сооружениях предприятий нефтехимической отрасли позволит в ближайшей перспективе соответствовать всем нормам и требованиям экологического законодательства. В частности, позволит исключить сверхнормативные сбросы загрязняющих веществ в водные объекты, минимизировать забор свежей речной воды за счет повторного использования очищенной сточной воды в технологических процессах и тем самым обеспечить переход предприятий нефтеперерабатывающего комплекса на наилучшие доступные технологии.

References

1. Yagafarova G.G., Valakhmetova Yu.A., Leont'eva S.V., Safarov A.Kh. *Ochistka vodnykh ob'ektov ot ekotoksikantov* [Cleaning of Water Bodies from Ecotoxins]. Ufa, USPTU Publ., 2018. 266 p. [in Russian].
2. Revich B.A. K otsenke vliyaniya deyatel'nosti TEK na kachestvo okruzhayushchei sredy i zdorov'e naseleniya [To Assess the Impact of Fuel and Energy Activities on environmental Quality and Public Health]. *Problemy prognozirovaniya - Problems of Forecast*, 2010, No. 4, P. 87-99. [in Russian].
3. Baktybaeva Z.B., Suleimanov R.A., Valeev T.K., Rakhmatullin N.R. Otsenka vozdeystviya neftepererabatyvayushchei i neftekhimicheskoi promyshlennosti na ekologo-gigienicheskoe sostoyanie ob'ektov okruzhayushchei sredy i zdorov'e naseleniya [Assessment of the Impact of the Oil Refining and Petrochemical Industry on the Ecological and Hygienic Condition of the Environment and Public Health]. *Meditsina truda i ekologiya cheloveka - Occupational Health and Human Ecology*, 2018, No. 4, pp. 12-26. [in Russian].
4. Yagafarova G.G., Akchurina L.R., Safarov A.Kh. *Sposob ochistki vodnykh ob'ektov ot plenochnykh i emul'girovannykh nefteproduktov* [Method of Purification of Water Bodies from Film and Emulsified Oil Products]. Patent RF, No. 2624038, 2017. [in Russian].
5. Kozlov M.N., Dorofeev A.G., Aseeva V.G. *Mikrobiologicheskii kontrol' aktivnogo ila bioreaktorov ochistki stochnykh vod ot biogennykh elementov* [Microbiological Control of Activated Sludge of Bioreactors of Wastewater Treatment from Biogenic Elements]. Moscow, Nauka Publ., 2012. 80 p. [in Russian].
6. Fabio S., Malamis S. Optimization of Membrane Bioreactors for the Treatment of Petrochemical Wastewater under Transient Conditions. *Chemical Engineering Transactions*, 2013, No. 32, pp. 7-12.

ний биологической очистки сточных вод в режимах нитрификации и денитрификации // Градостроительство и архитектура. 2018. Т. 8. № 3 (32). С. 55-61.

10. Kulkarni S.J., Kherde P.M. A Review on Advanced Oxidation Method for Waste Water Treatment // International Journal of Engineering Sciences & Management Research. 2015. No. 8. P. 33-38.

7. Mahmoudkhani R., MokhtariAzar Ak. Treatment of Contaminated Waters with Petroleum by Moving Bed Biofilm Reactor (MBBR). *International Conference on Life Science and Engineering IPCBEE*, 2012, No. 3, pp. 12-16.

8. Kulkarni S. J. Biological Treatment of Petroleum Wastewater: A Review on Research and Studies. *International Journal of Petroleum and Petrochemical Engineering*, 2016, Vol. 2, No. 2, pp 17-21.

9. Serpokrylov N.S., Vil'son E.V., Dolzhenko L.A., Saiid M.A. Osobennosti pushka sooruzhenii biologicheskoi ochistki stochnykh vod v rezhimakh nitrifikatsii i denitrifikatsii [Features of Start-Up of Biological Wastewater Treatment Facilities in the Modes of Nitrification and Denitrification]. *Gradostroitel'stvo i arkhitektura - Architecture & Urban Planning*, 2018. Vol. 8, No 3 (32), pp. 55-61. [in Russian].

10. Kulkarni S.J., Kherde P.M. A Review on Advanced Oxidation Method for Waste Water Treatment. *International Journal of Engineering Sciences & Management Research*, 2015, No. 8, pp. 33-38.

Авторы

• Акчурина Лилия Рамилевна, канд. техн. наук
Уфимский государственный нефтяной
технический университет
Доцент кафедры «Прикладная экология»
Российская Федерация, 450062, г. Уфа,
ул. Космонавтов, 1
e-mail: Akchurina_lr@mail.ru

• Ягафарова Гузель Габдулловна, д-р техн. наук,
профессор
Уфимский государственный нефтяной
технический университет
Заведующая кафедрой «Прикладная экология»
Российская Федерация, 450062, г. Уфа,
ул. Космонавтов, 1
e-mail: Kafedra_ecologia@mail.ru

• Насырова Лилия Алсыновна, канд. хим. наук,
доцент
Уфимский государственный нефтяной
технический университет
Доцент кафедры «Прикладная экология»
Российская Федерация, 450062, г. Уфа,
ул. Космонавтов, 1
e-mail: lilian_74@mail.ru

• Сафаров Альберт Хамитович, канд. техн. наук,
доцент
Уфимский государственный нефтяной
технический университет
Доцент кафедры «Прикладная экология»
Российская Федерация, 450062, г. Уфа,
ул. Космонавтов, 1
e-mail: Alsaf1978@mail.ru

The Authors

• Akchurina Liliya R., Candidate of Engineering
Sciences
Ufa State Petroleum Technological University
Assistant Professor of Applied Ecology Department
1, Kosmonavtov str., Ufa, 450062,
Russian Federation
e-mail: Akchurina_lr@mail.ru

• Yagafarova Guzel G., Doctor of Engineering
Sciences, Professor
Ufa State Petroleum Technological University
Head of Applied Ecology Department
1, Kosmonavtov str., Ufa, 450062,
Russian Federation
e-mail: Kafedra_ecologia@mail.ru

• Nasyrova Liliya A., Candidate of Chemical
Sciences, Associate Professor
Ufa State Petroleum Technological University
Assistant Professor of Applied Ecology Department
1, Kosmonavtov str., Ufa, 450062,
Russian Federation
e-mail: lilian_74@mail.ru

• Safarov Albert Kh., Candidate of Engineering
Sciences, Associate Professor
Ufa State Petroleum Technological University
Assistant Professor of Applied Ecology Department
1, Kosmonavtov str., Ufa, 450062,
Russian Federation
e-mail: Alsaf1978@mail.ru