

УДК 628.315

DOI: 10.15350/2306-2827.2017.4.82

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД С ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ ПРИМЕСЯМИ

С. А. Андреева, К. Р. Хузиахметова

Казанский государственный архитектурно-строительный университет,
Российская Федерация, 420043, Казань, ул. Зеленая, д. 1
E-mail: saandreeva@mail.ru

Исследованиями выявлена нестабильность основных физико-химических характеристик сточных вод производства стирола и оксида пропилена, обуславливающая трудность очистки и невозможность применения биологических методов доочистки. Для повышения степени очистки исследованных стоков перед подачей их на химическую очистку было предложено применить предварительное подкисление. Это позволило снизить уровень загрязнения стоков органическими веществами по показателю окисляемости (ХПК) на 38 % и применить для окончательной очистки биологические методы.

Ключевые слова: экстракция; сточные воды; химическое потребление кислорода; степень очистки; концентрация; исследование.

Введение. Актуальность экологических проблем очистки сточных вод диктует необходимость применения нестандартных технологий очистки сбросов загрязняющих веществ промышленными предприятиями. Необходим комплексный и в то же время локальный взгляд на проблему загрязнения [1]. Комплексность заключается не только в общем анализе и оценке сброса загрязняющих веществ [2–5], но и в применении глубоко индивидуальных подходов к очистке сточных вод предприятий, учитывающих специфику образования таких загрязнителей, поскольку система общих подходов и стандартных технологий очистки на сегодня морально устарела.

При разработке технологии систем очистки сточных вод необходим учёт специфики образования загрязнителей и конкретного химического состава. Сложность очистки сточных вод многокомпонентного состава определяется тем, что довольно часто не учитывается перераспределение

токсических веществ в структуре стока, возможность химического взаимодействия составляющих примесей сточных вод, влияние температурных условий, возможных каталитических эффектов присутствия металлов переменных валентностей, а также наличие активных окислителей, таких как пероксиды и гидропероксиды органических веществ [9–11].

Наблюдение и оценка экологического состояния производственных стоков показывает, что преобладающую их часть составляют сточные воды, содержащие большое количество органических соединений небиологического происхождения. В основном это циклические углеводороды ароматического ряда [7, 12–15], обладающие высокой токсичностью и степенью воздействия на генетическую составляющую живых организмов (см. табл. 1) [Грушко Я.М. Вредные органические соединения в промышленных сточных водах: справочник; 2-е изд., перераб. и доп. Л.: Химия, 1982. 216 с.].

© Андреева С. А., Хузиахметова К. Р., 2017.

Для цитирования: Андреева С. А., Хузиахметова К. Р. Исследование процесса очистки промышленных сточных вод с высококонцентрированными органическими примесями // Вестник Поволжского государственного технологического университета. Сер.: Лес. Экология. Природопользование. 2017. № 4 (36). С. 82–92. DOI: 10.15350/2306-2827.2017.4.82

Таблица 1

Характеристика вредных органических соединений

Вещества	ПДК _{м.р.} , мг/л	Класс опасности	Воздействие на живые организмы
Бензол	1,5	II	Вызывает раздражение кожи, угнетение кроветворения. Канцероген
Ацетофенон	0,003	III	Вызывает раздражение слизистых оболочек глаз и верхних дыхательных путей, судороги, смерть от остановки дыхания
Толуол	0.6	III	Оказывает общетоксическое действие, раздражающее, наркотическое (в больших концентрациях), канцерогенное, мутагенное действие
Этилбензол	0,02	III	Оказывает общетоксическое (патологические изменения в лёгких и коре головного мозга), раздражающее (слизистые оболочки, дыхательные пути), наркотическое (в больших концентрациях) действие
Фенол	0,01	II	Оказывает общетоксическое (тошнота, рвота, учащённое дыхание, судороги, поражение центральной нервной системы, почек, печени, поджелудочной железы, селезёнки), сильное раздражающее (слизистые оболочки, дыхательные пути), канцерогенное действие

Существующие технологии очистки использованной воды, в частности реагентные, не обеспечивают нормативное качество воды для сброса не только в природные водоёмы, но и даже в систему канализации. Эти технологии в значительной степени исчерпали себя, поскольку:

- во-первых, такие методы несут в себе большие затраты на химические реагенты и аппаратное оформление проведения химических процессов очистки стоков;
- во-вторых, образование побочных продуктов и шламов подразумевает дополнительные ступени очистки вторичных отходов и их утилизации.

Будущее в очистке таких промышленных стоков в том, чтобы реагентными технологиями подготовить стоки для биологических методов очистки [16, 17]. Однако значительное содержание продуктов отмывки целевых компонентов органического синтеза и нефтепродуктов в стоках препятствует биологической очистке вследствие гибели микроорганизмов активного ила. Также значительное защелачивание сточных вод исключает возмож-

ность доочистки в системе биологического обезвреживания, поскольку процессы биологического окисления строго зависят от уровня показателя кислотности среды и протекают только в нейтральной среде при значениях pH = 6,5 – 8,5 [18–21].

Многие предприятия химической отрасли нашей страны имеют трудности со сбросом сточных вод в природные водоёмы вследствие многократного превышения содержания органических соединений, обладающих токсичностью и генетической активностью к живым организмам (см. табл. 1).

Производство стирола и оксида пропилена в настоящее время вынуждено подвергать свои стоки термическому обезвреживанию методом факельного сжигания. Такое решение усложняет экологическую обстановку в результате выброса в атмосферу токсичных и канцерогенных продуктов неполного сгорания органических компонентов сточных вод данного предприятия. Кроме того, если не применять сжигание, многие ценные компоненты можно было бы вернуть в произ-

водство, либо вторично использовать [22]. К тому же сам процесс сжигания экономически очень затратен.

Целью данной работы является исследование возможности снижения уровня загрязнённости сточных вод и влияния на микроорганизмы системы биологического обезвреживания производства стирола и оксида пропилена.

Решаемые задачи. Для выполнения поставленной цели было проведено исследование компонентного состава реальных стоков действующего предприятия, проанализированы применяемые способы очистки сточных вод подобного состава. Исследован процесс выделения органических веществ стока в отдельную фазу для последующего удаления методом экстракции.

Методика исследования. Эксперименты проводились на реальных сточных водах производства стирола и оксида пропилена.

Степень очистки сточных вод от органических компонентов определялась по изменению показателя окисляемости воды (ХПК). Определение величины ХПК проводили по методике¹, в основу которой в данных экспериментах положены реакции окисления бихроматом калия органических веществ, содержащихся в сточной воде. Показатель изменения рН стоков определяли с помощью рН метра. Прокалённый остаток сточной воды получали прокаливанием сухого остатка в муфельной печи при температуре 600 °С.

Эксперименты проводились на различных пробах сточной воды с одного и того же участка производства стирола и оксида пропилена, имеющих разные значения показателей ХПК, рН и прокалённого остатка.

Результаты эксперимента. Состав сточных вод во многом определяется происходящими целевыми и побочными реакциями производства. Стоки образуются на стадиях окисления этилбензола до гид-

ропероксидаэтилбензола (объём стока составляет 7 т/ч), эпоксицирования пропилена (объём стока составляет 3 т/ч) и дегидратации метилфенилкарбинола (объём стока составляет 2 т/ч).

Изучение характеристик качественного состава сточных вод выявило крайнюю нестабильность основных физико-химических показателей.

Основной показатель загрязнённости стоков органическими продуктами – химическое потребление кислорода (ХПК) изменяется в широких пределах от 34 до 860 гО₂/л. Среднее значение показателя составляет 98 гО₂/л. Также весьма значимой характеристикой стока является показатель его кислотности (рН). Эта величина тоже нестабильна и имеет широкий диапазон показаний – от кислой среды (рН = 6) до щелочной среды (рН = 12). Однако чаще всего пробы сточной воды имеют показатель кислотности 9, то есть всё-таки имеет более выраженный щелочной характер среды. Однако дополнительно подчеркиваем, что состав изменяется по рН от слабокислого (рН = 6) с направлением в область высокощелочных содержаний (рН = 9).

При проведении экспериментов также было обнаружено широкое изменение содержания неорганических компонентов в составе прокалённого остатка, количество которого варьируется в пределах от 700 до 4 500 мг/мл. Из загрязнений неорганической природы основным является гидроксид натрия, определяющий щелочную реакцию сточных вод и высокое значение показателя прокалённый остаток.

Более детальные исследования в определении химического состава позволили обнаружить, что 35 % компонентов содержится в органической части сточных вод, которые считаются легколетучими, то есть при перегонке такие вещества удаляются с водяным паром. В то время как основная часть (65 %) представлена компонентами органических соединений, температура кипения которых выше 180 °С. Такие выходы были сделаны после перегонки стока досуха. Результаты представлены в табл. 2.

¹ Муравьев А.Г. Руководство по определению показателей качества воды полевыми методами. 3-е изд., доп. и перераб. СПб.: Крисмас+, 2004. 248 с.

Таблица 2

Результаты перегонки сточной воды (ХПК=738 мгО₂/л; рН=9.04)

Компоненты	T _{кип} , °С	Количество, % _{мас}
Конденсат	до 100	35
Остаток перегонки	более 180	65

Дальнейшие исследования показали, что основная доля показателя ХПК определяется химическими веществами, содержащимися в кубовом остатке перегонки (см. табл. 3).

Сточные воды данного химического предприятия вмещают в себя ряд специфических качественных особенностей, оказывающих влияние на выбор методов обработки воды.

Высокие значения показателя окисляемости говорят о значительном содержании органических веществ в стоке, причём большая их часть содержится в кубовом остатке перегонки, а значит, имеет высокую температуру кипения и плотность.

Анализ компонентного состава примесей в стоках выявил, что в достаточно больших количествах присутствуют метилфенилкарбинол, фенол, этилбензол (табл. 4).

Выбор способа очистки сточных вод зависит от многих сопутствующих факторов, прежде всего от химического состава примесей и физического состояния компонентов веществ, входящих в состав за-

грязнений стока. Исследованиями было установлено, что изучаемые сточные воды содержат органические вещества, растворимые в воде, находящиеся в диссоциированном на ионы и в молекулярном виде. В соответствии с этим, для очистки сточных вод были опробованы методы, позволяющие переводить растворённые вещества в нерастворимые соединения для последующего их удаления. Известно, что отдельные вещества в составе стока при избытке гидроксида натрия, то есть глубоко в щелочной зоне реакции среды, находятся в диссоциированной форме, а при переводе в кислую среду – в недиссоциированной, плохо растворимой в воде форме. В опытах была опробована методика подкисления стока с помощью введения серной кислоты в очищаемые воды. В результате эксперимента было обнаружено, что введение в сточные воды концентрированной серной кислоты позволяет разделить сток на две фазы – водную и органическую. Однако отметим, что выделившаяся органическая часть стока не имеет чётких границ разделения.

Таблица 3

Значения ХПК летучей и тяжёлой составляющей сточной воды

Компоненты	Показатель ХПК, мгО ₂ /л
Проба сточной воды	780
Конденсат перегонки сточной воды	234
Остаток перегонки сточной воды	546

Таблица 4

Компоненты примесей сточных вод

Вещества	T _{кип} , °С	Плотность, г/см ³	Количество в стоке, % масс
Ацетофенон	202,3	10,27	0,12
Метилфенилкарбинол	204,0	10,10	0,57
Пропиленгликоль	136,2	10,40	0,09
Этилбензол	136,0	8,66	0,61
Фенол	181,8	10,70	0,24
Этанол	78,4	7,89	0,04
Бензойная кислота	249,2	1,32	0,05
Бензальдегид	178,1	1,04	0,04

Следует учесть, что из сточной воды, в которой примеси разделились на две фазы, не получается удалить одну из фаз путём сбора с верхней части стока, например, методом флотации, или путём сливания нижней части стока. Сток представляет собой эмульсию, насыщенную большими или малыми пятнами маслянистой коричневой массы. Такая масса постоянно находится в движении – то всплывая на поверхность, то погружаясь на дно ёмкости, или даже налипая на стенки ёмкости аппарата, в которой проводится эксперимент. Таким образом, перевод стока в другой показатель кислотности, а конкретно в нашем случае в кислую среду, позволил выделить органическую часть в отдельную фазу, но за счёт того, что чёткой границы фаз не наблюдается, необходимо отметить, что данный метод не в полной мере позволяет организовать удаление выделившихся органических веществ. В соответствии с этим необходимо применить ещё один из методов очистки сточных вод для удаления нерастворимых органических компонентов.

Опытами установлено, что выделившиеся органические вещества хорошо растворяются в органических растворителях и в щелочных водных растворах. Эксперименты показали, что количество выделяемых органических компонентов зависит от глубины закисления сточных вод. Чем ни-

же показатель кислотности рН, тем больше выделяется органической массы. По всей видимости, высокие значения водородного показателя рН способствуют переходу содержащихся в воде веществ в недиссоциированную форму, которая благодаря малой растворимости в воде образует отдельную хорошо заметную фазу.

При исследовании был опробован метод экстракции, позволяющий растворять выделившиеся из воды примеси сточных вод в растворителе – экстрагенте. Главное достоинство метода экстракции – это возможность разделить смеси, состоящие из компонентов, температуры кипения которых очень близки [23–25]. Отметим, что метод экстракции выгодно отличается от других методов очистки стоков простотой аппаратного оформления и возможностью автоматизации такого процесса. Особенно важно то, что экстрагирование примесей позволяет достигать высоких степеней очистки стоков (до 90 %) от растворённых в воде примесей.

В процессе экстракции важную роль играет показатель рН среды стока, поскольку кислотность среды имеет прямое влияние не только на изменение растворимости химических веществ, но и на взаимную растворимость водной и органической составляющих системы [26–28], также процесс экстракции связан с физико-химическими свойствами экстрагента (см. табл. 5).

Таблица 5

Необходимые требования к экстрагенту

Свойства экстрагента	Пояснение
Коэффициент распределения	Является характеристикой экстрагирующей способности по отношению к извлекаемому веществу. Чем больше коэффициент распределения, тем выше экстрагирующая способность вещества
Селективность	Способность экстрагировать из сложных многокомпонентных смесей одно или определённую группу веществ
Растворимость	Экстрагент должен обладать малой растворимостью в воде, равно как и вода должна мало растворяться в экстрагенте
Плотность	Плотность экстрагента и воды должны заметно отличаться для быстрого и полного разделения фаз
Температура кипения	Температура кипения должна значительно отличаться от температуры кипения экстрагируемого вещества
Инертность	Экстрагент не должен взаимодействовать с экстрагируемым веществом и материалом аппаратуры

Таблица 6

Изменение показателей ХПК сточных вод при экстракции

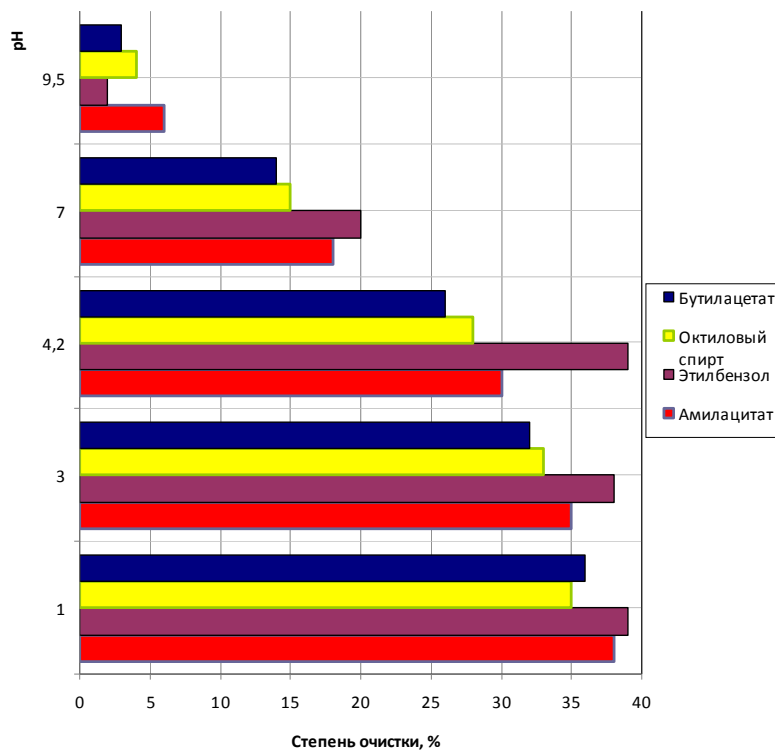
Проба сточной воды	рН до экстракции	ХПК, гО ₂ /л, до экстракции	ХПК, гО ₂ /л, при экстракции			
			АА	ОС	ЭБ	БА
1	9,3	94,83	61,10	58,36	67,54	57,14
2	6,2	29,15	17,98	20,40	19,31	20,73
3	9,5	67,45	44,22	39,68	41,30	42,58
4	10,8	860,14	524,60	510,78	536,13	520,45
5	9,1	78,21	49,92	51,14	52,74	48,16
6	9,2	90,68	58,24	59,62	56,18	57,14

В процессе исследования очистки сточных вод методом экстракции использовали в качестве экстрагента амилацетат (АА), октиловый спирт (ОС), этилбензол (ЭБ), бутилацетат (БА), изменяя объём добавляемого экстрагента от 5 до 20 % от общего объёма очищаемых вод. Очищенный таким образом сток проверяли на изменение показателя ХПК. В табл. 6 представлена выборка результатов экспериментальных исследований экстракции шести проб сточной воды, с каждой пробой было проведено не менее 4 – 6 опытов.

Экспериментами установлено, что наиболее эффективным является добавле-

ние 10 % органического растворителя в качестве экстрагента. Следует заметить, что экстракция щелочного стока разными растворителями не приводит к высокой степени очистки стоков от органических примесей, тогда как закисление стока позволяет органическим примесям выделяться в отдельную фазу и хорошо экстрагироваться используемыми растворителями (см. рис.).

Добавим, что на производстве имеется этилбензольная шихта, которая может быть использована в качестве экстрагента без дополнительных затрат для предприятия.



Результаты экстракции органических примесей из сточной воды различными экстрагентами

Полученные экспериментальные данные были рекомендованы к применению химической лабораторией научно-исследовательских и опытных работ действующего предприятия при доочистке сточных вод на существующей установке биохимического обезвреживания. В этом случае стало возможным определение максимально допустимого значения показателя ХПК, при достижении которого можно отправлять стоки на биологическое обезвреживание, исключая гибель биологического сообщества. Внедрение предложенного метода подготовки стоков к биологической очистке при промышленном эксперименте показало, что биологическая доочистка стоков применима при снижении уровня значения показателя ХПК до 40 гО₂/л.

Достижение глубоко кислой среды стоков вызвано с необходимостью использования большого объёма серной кислоты, что связано с экономическими расходами, поэтому можно использовать метод разбавления стоков технической водой или стоком со стадии дегидратации, имеющим низкое значение показателя ХПК.

Экспериментами выявлено, что очищаемый сток следует предварительно закислить до нейтральной среды рН (здесь расход серной кислоты значительно меньше) и смешивать его с технической водой в объёмном соотношении 1:1 или со сточной водой со стадии дегидратации производства стирола и оксида пропилена в объёмном соотношении 1:2.

Выполненные исследования позволили сделать следующие **выводы** о необходимости комплексного подхода при

очистке сточных вод от высококонцентрированных органических примесей сложного состава:

1) утилизация сжиганием высококонцентрированных сточных вод, применяемая на действующем предприятии, обусловливается невозможностью выполнения глубокой физико-химической очистки сточных вод и последующего применения биологической очистки на производстве стирола и оксида пропилена;

2) снижение уровня загрязнённости стоков органическими веществами возможно за счёт перевода таких веществ в нерастворимую в воде форму путём подкисления сточной воды до низких значений рН (от 1 до 3);

3) применение метода экстракции в сочетании с подкислением стоков позволяет получить более высокую степень очистки стоков (до 38 %) от органических компонентов, препятствующих биологической очистке;

4) промышленное внедрение предложенной методики на действующем предприятии позволило определить допустимое значение показателя ХПК (40 гО₂/л), при достижении которого стоки возможно отправлять на биологическое обезвреживание, исключая гибель биологического сообщества;

5) подготовка очищаемых вод для биологического обезвреживания также возможна разбавлением высококонцентрированных стоков технической водой или стоком со стадии дегидратации после снижения уровня рН среды до нейтрального значения.

Список литературы

1. *Ishak S., Malakahmad A. and M H Isa.* Refinery wastewater biological treatment: A short review // *Journal of Scientific & Industrial Research.* April 2012. Vol. 71. Pp. 251-256.
2. *Очистка сточных вод / М. Хенце, П. Армозе, Й. Ля-Кур-Янсен, Э. Арван.* М.: Мир, 2006. 480 с.
3. *Перспективные технологии биологической очистки сточных и природных вод / В.Н. Швецов, К.М. Морозова, М.Ю. Пушников и др.* // *Водоснабжение и санитарная техника.* 2005. № 12-2. С. 17-25.
4. *Водяницкий Ю. Н., Трофимов С. Я., Шоба С. А.* Перспективные подходы к очистке воды и почвенно-грунтовых вод от углеводов (обзор) // *Почвоведение.* 2016. № 6. С. 755–765.
5. *Носенко М.О., Шевцов М.Н.* К вопросу о загрязнении окружающей среды нефтепродуктами // *Новые идеи нового века: материалы международной научной конференции ФАД ТОГУ.* 2006. Т. 1. С. 430-432.
6. *Смирнова В.С., Худорожкова С.А., Ручкина О.И.* Очистка высококонцентрированных сточ-

ных вод промышленных предприятий от фенолов // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Строительство и архитектура. 2017. Т. 8. № 2. С. 52-63

7. Ильин В.И., Бродский В.А., Колесников В.А. Разработка технологических решений для очистки сточных вод от загрязнений органической природы // Водочистка. Водоподготовка. Водоснабжение. 2015. № 4 (88). С. 16-19.

8. Закиров Р.К., Улянин А.П., Ахмадуллина Ф.Ю. Реагентная обработка высокотоксичных и концентрированных сточных вод предприятий нефтехимического комплекса // Вестник Казанского технологического университета. 2013. Т. 16. № 11. С. 79-81.

9. Srinivasan A., Viraraghavan T. Biological processes for removal of oil from wastewater – a review // Fresenius Environmental Bulletin. 2007. Vol. 16. № 12 A. Pp. 1532-1543.

10. Complex treatment of wastewater and groundwater contaminated by halogenated organic compounds / F. Kastanek, Y. Maletserova, P. Kastanek et al. // Desalination. 2007. Vol. 211. № 1-3. Pp. 261-271.

11. Ruzhitskaya O.A., Gogina E.S. Removal of phosphates from wastewater and intensify the biological wastewater treatment process from organic pollution // Advanced Materials Research. 2014. Vol. 919-921. Pp. 2153-2156.

12. Разработка метода очистки сточных вод от трудноокисляемых органических соединений / Г.Г. Ягафарова, А.Ф. Аминова, И.А. Сухарева и др. // Вода: химия и экология. 2016. № 1. С. 24-29.

13. Zhuravleva L.L., Artemenko S.E., Ustlnova T.P. Selection of methods of industrial wastewater treatment // Fibre Chemistry. 2004. Vol. 36. № 2. Pp. 156-159.

14. Kardash M.M., Fedorchenko N.B., Fedorchenko A.A. Problems of wastewater treatment and methods of solving them // Fibre Chemistry. 2003. Vol. 35. № 1. Pp. 79-82.

15. Kosogina I., Astrelin I., Krimets G., Vereshchuk N. The process of wastewater treatment with advanced oxidation methods to remove dye // Chemistry and Chemical Technology. 2014. Vol. 8. № 3. Pp. 365-369.

16. Молоканов Д.А. Комплексный подход к очистке сточных вод // Экология производства. 2011. № 5. С. 79-81.

17. Rysbek A.B., Tynykulov M.K., Salgozhaeva G.M. The analysis of different methods of biological wastewater treatment // Modern Science. 2017. № 2. Pp. 23-25.

18. Dissolved effluent organic matter: characteristics and potential implications in wastewater treatment and reuse applications / I. Michael-Kordatou, C. Michael, X. Duan et al // Water Research. 2015. Vol. 77. Pp. 213-248.

19. Removals of dissolved organic matter fractions by different wastewater treatment processes in winter / S. Xue, W. Jin, Z.-L. Chen et al // Zhongguo Huanjing Kexue. 2015. Vol. 35. № 2. Pp. 410-419.

20. Чертков М.П. Применение биологических методов очистки воды при водоподготовке и очистке сточных вод // Российский Инженер. 2017. № 1 (7). С. 44-49.

21. Швецов В.Н. Развитие биологических методов очистки производственных сточных вод // Водоснабжение и санитарная техника. 2004. № 2. С. 30-33.

22. Оценка влияния предприятий нефтехимического комплекса на объекты окружающей среды / А. Р. Мухаматдинова, А. М. Сафаров, А.Т. Магасумова и др. // Георесурсы. 2012. Т. 50. № 8. С. 46-50.

23. Éppel' S.A., Kochetkova R.P. Comparative efficiencies of extraction and adsorption methods in treatment of phenolic wastewater // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. 1982. Vol. 18. № 1. Pp. 49-50.

24. Ибадуллаев Ф.Ю., Новрузов К.М. Очистка высококонцентрированных сточных вод ступенчатой противоточной экстракцией // Вода: химия и экология. 2010. № 2. С. 38-41.

25. Очистка высоконагруженных по органике сточных вод методом экстракции / К.К. Нго, Р.В. Сафиуллин, Е.И. Григорьев и др. // Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т. 17. № 12. С. 85-87.

26. Очистка сточных вод экстракцией / К.Т. Баканов, С.Т. Чериков, М.Б. Баткибекова и др. // Известия Кыргызского государственного технического университета им. И.Раззакова. 2014. Т. 32. № 1. С. 363-369.

27. Расулов С.Р., Гусейнова Л.В., Мустафаева Г.Р. Физические проблемы жидкофазной экстракции для процессов очистки нефтяных сточных вод // Оборудование и технологии для нефтегазового комплекса. 2016. № 5. С. 32-34.

28. Zhang J., Dai Y.-Y. Extraction technique for treatment of organic wastewater // Xiandai Huagong. 2001. Vol. 21. № 7. Pp. 49-52.

Статья поступила в редакцию 20.10.17.

Информация об авторах

АНДРЕЕВА Светлана Александровна – кандидат технических наук, доцент кафедры технологии строительного производства, Казанский государственный архитектурно-строительный университет. Область научных интересов – очистка сточных вод, вопросы техносферной безопасности, безопасность в строительстве. Автор 22 публикаций.

ХУЗИАХМЕТОВА Карина Рустамовна – студент, Казанский государственный архитектурно-строительный университет. Область научных интересов – очистка сточных вод, безопасность в строительстве. Автор шести публикаций.

UDC 628.315

DOI: 10.15350/2306-2827.2017.4.82

**STUDY OF THE PROCESS OF INDUSTRIAL WASTEWATER PURIFICATION
WITH HIGH-CONCENTRATED ORGANIC IMPURITIES****S. A. Andreeva, K. R. Khuziakhmetova**Kazan State University of Architecture and Civil Engineering,
1, Zelenaya St., Kazan, 420043, Russian Federation
E-mail: saandreeva@mail.ru**Keywords:** extraction; wastewater; chemical oxygen consumption; degree of purification; concentration; study.**ABSTRACT**

Introduction. Purification of industrial wastewater is an urgent task for modern chemical production. There is a large number of methods for wastewater treatment at the petrochemical enterprises, but the effectiveness of such methods is significantly reduced, and often is lost in the case of treatment of sewage of complex composition with high content of organic substances. The **goal** of this paper is to search the possibility for reducing the level of sewage contamination and to study the effect of the biological neutralization system for the production of styrene and propylene oxide on the microorganisms. The task is to eliminate the flaring of wastewater in the production, redirecting the contaminated water to biological neutralization. **Objects and methods** of the research. The experiments were carried out with the real effluents of the actual chemical production of styrene and propylene oxide with COD values varying from 34 to 860 mg O₂ / L. The degree of purification was determined by the dichromate method to change the COD index. **Results.** When the wastewater is acidified in the production of styrene and propylene oxide, the organic substances contained in the effluent are resolved in a dissolved form into a separate emulsion phase, which is removed by extraction with organic solvents. This leads to a decrease in COD by 38%. Introduction of the proposed method of preparation of effluents for biological treatment in an industrial experiment showed that biological post-treatment of effluents was possible with a decrease in the value of the COD index to 40 gO₂ / l. It was also found that the desired result could be achieved by the methods of dilution of effluent with industrial water or an effluent from the dehydration stage of styrene and propylene oxide production when the effluent was acidified to a neutral medium (pH = 7-8). **Conclusion.** The possibility for reducing the level of sewage contamination with organic substances transferring such substances to a water insoluble form by acidifying the waste water to low pH values (from 1 to 3) was revealed. It was also found that application of the extraction method in combination with acidification of effluents made it possible to achieve a higher degree of purification of effluents from organic components that interfered with biological purification. In this case, the efficiency of purification is increased by 38%. During the industrial experiment at the operating enterprise, the maximum permissible value of the COD indicator (40 gO₂ / l) was determined. At the figures of 40 gO₂ / l, the effluents can be sent to biological neutralization, excluding the death of biological community. Moreover, it is possible to direct the treated waters to biological neutralization without lowering the pH of these waters to a deep acidic medium by diluting the effluent with industrial water or drainage from the dehydration stage having a low COD value.

REFERENCES

1. Ishak S., Malakahmad A. and M H Isa. Refinery wastewater biological treatment: A short review. *Journal of Scientific & Industrial Research*. April 2012. Vol. 71. Pp. 251-256.
2. Khentse M., Armoze P., Lya-Kur-Yansen J., Arvan E. *Ochistka stochnykh vod* [Wastewater Treatment]. Moscow: Mir, 2006. 480 p.
3. Shvetsov V.N., Morozova K.M., Pushnikov M.Yu., et al. Perspektivy tekhnologii biologicheskoy ochistki stochnykh i prirodnykh vod [Perspectives of the Technologies of Biological Treatment of Wastewater and Natural Waters]. *Vodosnabzhenie i sanitarnaya tekhnika* [Water Supply and Sanitary Engineering]. 2005. No 12-2. P. 17-25.

4. Vodyanitskiy Yu. N., Trofimov S. Ya., Shoba S. A. Perspektivnye podhody k oчитке vody i pochvenno-gruntovykh vod ot uglevodorodov (obzor) [Perspective Approaches to Water and Ground Water Purification from Hydrocarbon (review)]. *Pochvovedenie* [Pedology]. 2016. No 6. P. 755–765.
5. Nosenko M.O., Shevtsov M.N. K voprosu o zagryaznenii okruzhaushchey sredy nefteproduktami [To the Issue of Environment Pollution with Oil Products]. *Novye idei novogo veka: materialy mezhdunarodnoy nauchnoy konferentsii FAD TOGU* [New Ideas of the New Century: proceedings of the International Research Conference]. 2006. Vol. 1. P. 430-432.
6. Smirnova V.S., Khudorozhkova S.A., Ruchkinova O.I. Oчитka vysokokontsentriruyemykh stochnykh vod promyshlennykh predpriyatiy ot fenolov [Cleaning of Strong Sewage of the Enterprises from Phenol]. *Vestnik Permskogo natsionalnogo issledovatel'skogo politekhnicheskogo universiteta. Stroitelstvo i arkhitektura* [Vestnik of Perm National Research Polytechnic University. Construction and Architecture]. 2017. Vol. 8. No 2. P. 52-63
7. Ilin V.I., Brodskiy V.A., Kolesnikov V.A. Razrabotka tekhnologicheskikh resheniy dlya oчитki stochnykh vod ot zagryazneniy organicheskoy prirody [Elaboration of Technological Solutions to Treat Sewage from Pollutions of Organic Nature]. *Vodooчитka. Vodopodgotovka. Vodosnabzhenie* [Water Purification. Water Preparation. Water Supply]. 2015. No 4 (88). P. 16-19.
8. Zakirov R.K., Ulyanin A.P., Akhmadullina F.Yu. Reagentnaya obrabotka vysokotoksichnykh i kontsentriruyemykh stochnykh vod predpriyatiy neftekhimicheskogo kompleksa [Reactant Purification of High Toxic and Strong Sewage of the Enterprises of Petrochemical Complex]. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Vestnik of Kazan University of Technology]. 2013. Vol. 16. No 11. P. 79-81.
9. Srinivasan A., Viraraghavan T. Biological processes for removal of oil from wastewater – a review. *Fresenius Environmental Bulletin*. 2007. Vol. 16. No 12 A. Pp. 1532-1543.
10. Kastanek F., Maleterova Y., Kastanek P., et al. Complex treatment of wastewater and groundwater contaminated by halogenated organic compounds. *Desalination*. 2007. Vol. 211. No 1-3. Pp. 261-271.
11. Ruzhitskaya O.A., Gogina E.S. Removal of phosphates from wastewater and intensify the biological wastewater treatment process from organic pollution. *Advanced Materials Research*. 2014. Vol. 919-921. Pp. 2153-2156.
12. Yagafarova G.G., Aminova A.F., Sukhareva I.A., et al. Razrabotka metoda oчитki stochnykh vod ot trudnookislyayemykh organicheskikh soedineniy [Elaboration of the Method for Purification of Sewage from Resistant to Oxidation Organic Compounds]. *Voda: khimiya i ekologiya* [Water: Chemistry and Ecology]. 2016. No 1. P. 24-29.
13. Zhuravleva L.L., Artemenko S.E., Ustlnova T.P. Selection of methods of industrial wastewater treatment. *Fibre Chemistry*. 2004. Vol. 36. No 2. Pp. 156-159.
14. Kardash M.M., Fedorchenko N.B., Fedorchenko A.A. Problems of wastewater treatment and methods of solving them. *Fibre Chemistry*. 2003. Vol. 35. No 1. Pp. 79-82.
15. Kosogina I., Astrelin I., Krimets G., Vereshchuk N. The process of wastewater treatment with advanced oxidation methods to remove dye. *Chemistry and Chemical Technology*. 2014. Vol. 8. No 3. Pp. 365-369.
16. Molokanov D.A. Kompleksnyy podkhod k oчитke stochnykh vod [A Complex Approach to Wastewater Purification]. *Ekologiya proizvodstva* [Ecology of Production]. 2011. No 5. P. 79-81.
17. Rysbek A.B., Tynykulov M.K., Salgozhayeva G.M. The analysis of different methods of biological wastewater treatment. *Modern Science*. 2017. No 2. Pp. 23-25.
18. Michael-Kordatou I., Michael C., Duan X. et al. Dissolved effluent organic matter: characteristics and potential implications in wastewater treatment and reuse applications. *Water Research*. 2015. Vol. 77. Pp. 213-248.
19. Xue S., Jin W., Chen Z.-L. et al. Removals of dissolved organic matter fractions by different wastewater treatment processes in winter. *Zhongguo Huanjing Kexue*. 2015. Vol. 35. No 2. Pp. 410-419.
20. Chertkov M.P. Primenenie biologicheskikh metodov oчитki vody pri vodopodgotovke i oчитke stochnykh vod [Application of Biological Methods of Water Purification when Water Preparation and Treatment of Sewage]. *Rossiyskiy Inzhener* [Russian Engineer]. 2017. No 1 (7). P. 44-49.
21. Shvetsov V.N. Razvitie biologicheskikh metodov oчитki proizvodstvennykh stochnykh vod [Development of Biological Methods for the Industrial Sewage Treatment]. *Vodosnabzhenie i sanitarnaya tekhnika* [Water Supply and Sanitary Engineering]. 2004. No 2. P. 30-33.
22. Mukhamatdinova A. R., Safarov A. M., Magasumova A.T., et al. Otsenka vliyaniya predpriyatiy neftekhimicheskogo kompleksa na obekty okruzhaushchey sredy [An Assessment of the Influence of the Enterprises of Petrochemical Complex on the Natural Environments]. *Georesursy* [Geo Resources]. 2012. Vol. 50. No 8. P. 46-50.
23. Éppel' S.A., Kochetkova R.P. Comparative efficiencies of extraction and adsorption methods in treatment of phenolic wastewater. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. 1982. Vol. 18. No 1. Pp. 49-50.
24. Ibadullaev F.Yu., Novruzov K.M. Oчитka vysokokontsentriruyemykh stochnykh vod stupenchatoy protivotochnoy ekstraksiey [Purification of

Strong Sewage by Means of Countercurrent Extraction]. *Voda: khimiya i ekologiya* [Water: Chemistry and Ecology]. 2010. No 2. P. 38-41.

25. Ngo K.K., Safiullin R.V., Grigorev E.I., et al. Ochistka vysokonagruzhennykh po organike stochnykh vod metodom ekstraktsii [Treatment of High-Concentrated with Organic Compounds Sewage by Means of Extraction]. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Vestnik of Kazan University of Technology]. 2014. Vol. 17. No 12. P. 85-87.

26. Bakanov K.T., Cherikov S.T., Batkibekova M.B., et al. Ochistka stochnykh vod ekstraktsiey [Sewage Treatment with Extraction]. *Izvestiya Kyrgyzskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta im. I.Razzakova* [News of Kirgizstan State Technical University named after I.Razzakov]. 2014. Vol. 32. No 1. P. 363-369.

27. Rasulov S.R., Guseinova L.V., Mustafaeva G.R. Fizicheskie problemy zhidkofaznoy ekstraktsii dlya protsessov ochistki neftyanykh stochnykh vod [Physical Problems of Liquid-Phase Extraction for Oil Sewage Treatment]. *Oborudovanie i tekhnologii dlya neftegazovogo kompleksa* [Equipment and Technologies for Petroleum Complex]. 2016. No 5. P. 32-34.

28. Zhang J., Dai Y.-Y. Extraction technique for treatment of organic wastewater. *Xiandai Huagong*. 2001. Vol. 21. No 7. Pp. 49-52.

The article was received 20.10.17.

For citation: Andreeva S. A., Khuziakhmetova K. R. Study of the Process of Industrial Wastewater Purification with High-Concentrated Organic Impurities. *Vestnik of Volga State University of Technology. Ser.: Forest. Ecology. Nature Management*. 2017. No 4(36). Pp. 82–92. DOI: 10.15350/2306-2827.2017.4.82

Information about the authors

ANDREEVA Svetlana Aleksandrovna – Candidate of Technical Sciences, Associate Professor at the Chair of Construction Technology, Kazan State University of Architecture and Civil Engineering. Research interests – wastewater treatment, issues of technospheric security, safety in construction. The author of 22 publications.

KHUZIAXHMETOVA Karina Rustamovna – student, Kazan State University of Architecture and Civil Engineering. Research interests – wastewater treatment, safety in construction. The author of 6 publications.