



УДК 628.258:625.1/5

А.С. Степанов – аспирант

Самарский государственный архитектурно-строительный университет (СГАСУ)

БИОМЕМБРАННАЯ И БИОСОРБЦИОННО-МЕМБРАННАЯ ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

АННОТАЦИЯ

В данной работе проведены длительные исследования пилотных установок биомембранной и биосорбционно-мембранной очистки на реальных сточных водах нефтехимического производства. Проведена сравнительная оценка мембранных биореакторов с традиционной системой биологической очистки. Получены технологические расчетные параметры процессов очистки в биомембранном реакторе и доочистки в биосорбционно-мембранном реакторе сточных вод нефтехимического комбината. Показано, что мембранные биотехнологии обеспечивают чрезвычайно высокую степень очистки при очень высокой стабильности и устойчивости процесса.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: Очистка сточных вод нефтехимического производства, биомембранный реактор, биосорбционно - мембранный реактор, МБР, БМР, мембранные технологии.

A.S. Stepanov – post-graduate student

Samara State Architecturally-Building University (SSABU)

OIL-CONTAINING WASTEWATER TREATMENT BY USING BIOMEMBRANE AND BIOSORPTION-MEMBRANE METHODS

ABSTRACT

Long-time research of pilot biomembrane and biosorption-membrane devices cleaning on real sewage of petrochemical manufacture are carried out. The comparative estimation of membrane bioreactors with traditional system of biological purification is made. Technological calculation parameters of treatment processes in biomembrane reactor and additional cleaning in biosorption-membrane reactor of petrochemical plant sewage are received. It is shown, that membrane biotechnologies provide an extremely high extent of cleaning at very high level of process stability.

KEYWORDS: Oil-containing wastewater treatment, biomembrane reactor, biosorption-membrane reactor, MBR, BMR, membrane technologies.

Основная цель данной работы – проведение исследований по биологической очистке и доочистке сточных вод нефтехимического производства с использованием мембранных и биосорбционных технологий для определения эффективности этих процессов. Исследования были проведены на реальной сточной воде ЗАО «Новокуйбышевская нефтехимическая компания» (ЗАО «ННК»), г. Новокуйбышевск.

Как правило, очистные сооружения нефтехимических производств работают с недостаточной эффективностью. Обеспечение установленных нормативов по всем загрязняющим компонентам сточных вод может быть достигнуто применением гибридных биомембранных и биосорбционно-мембранных установок, сочетающих процессы биохимического окисления и мембранной фильтрации. Гибридные биомембранные технологии позволяют максимально использовать потенциальные возможности биологических процессов и

мембранного фильтрования, исключив при этом их недостатки. Мембраны используются не для удаления исходных загрязнений, а для задержания биомассы в биореакторе (аэротенке) [1].

Использование микро- или ультрафильтрационных мембран на стадии биологической очистки в составе мембранных биореакторов (МБР) исключает вынос микроорганизмов из системы, создавая условия для многократного увеличения концентрации активной биомассы, автоселекции и адаптации микроорганизмов [2, 3]. Это позволяет отказаться от ступеней отстаивания и фильтрования в существующих схемах обработки сточных вод [4]. Кроме того, происходит частичное обеззараживание очищенной воды [5]. В результате производительность очистных сооружений может быть увеличена в 1,5-2 раза при существенном улучшении показателей очищенной воды.

Применение микрофильтрационных мембран в сочетании с биосорбционными процессами с использованием порошкообразного активированного



угля (ПАУ) в биосорбционно-мембранном реакторе (БМР) на стадии глубокой очистки обеспечивает удаление основных и специфических органических загрязнений (нефтепродукты, фенол, СПАВ и т.д.), а также соединений азота до уровня ПДК рыбохозяйственных водных объектов. При этом затраты на регенерацию сорбента отсутствуют, что обусловлено протеканием биологической регенерации угля микроорганизмами, иммобилизованными на его поверхности [6-8]. Биосорбционный метод доочистки сточных вод, основанный на совмещении в одном сооружении процессов адсорбции загрязнений активированным углем и их биологического окисления (биорегенерация сорбента), обеспечивает эффективное удаление из сточных вод на стадии доочистки как биоразлагаемых, так и биорезистентных, токсичных и канцерогенных веществ, таких как: нефтепродукты, детергенты, хлорорганические и фосфорорганические соединения и др., – что недостижимо традиционными методами доочистки.

Для выполнения исследований на очистных сооружениях ЗАО «ННК» в 2007 г. были смонтированы и запущены в работу две экспериментальные установки.

Экспериментальные исследования на пилотных биомембранных и биосорбционно-мембранных реакторах на реальных сточных водах позволяют определить следующие технологические параметры работы сооружений биологической очистки:

- глубину очистки по основным и специфическим загрязняющим компонентам;
- период аэрации в реакторах;
- дозу ила (концентрацию активного ила в иловой смеси);

время пребывания очищаемой воды и количества порошкообразного активированного угля в биосорбционно-мембранном реакторе;

гидравлические характеристики процесса мембранной фильтрации.

В результате эксперимента на пилотных установках возможно практически полностью смоделировать условия функционирования активного ила и «биоактивного» активированного угля как в модели, так и в реальном сооружении. На сооружения реального масштаба (практически без корректировки) могут быть перенесены характеристики активного ила (иловый индекс, доза ила и т.д.), «биоактивного» активированного угля (количество, сорбционные характеристики), а также кинетические параметры процесса (удельная скорость окисления, окислительная мощность), позволяющие рассчитать сооружения до любой заданной степени очистки по каждому ингредиенту загрязнений (ХПК, БПК, соединениям азота и специфическим загрязнениям).

Технология биологической очистки с МБР была реализована в аэротенке с установленным в нем мембранным модулем для отделения очищенной воды

от активного ила (вместо вторичного отстойника). Конструктивно аэротенк был выполнен в виде колонки рабочим объемом 3,0 л. На первом этапе на установку подавались производственные сточные воды завода (ПСВ) после первичных отстойников без добавления городских сточных вод, на втором этапе – смесь стоков завода и городских сточных вод (ПСВ+ГСВ). В обоих случаях продолжительность аэрации составляла 12 ч.

Биосорбционно-мембранная технология была реализована на установке с объемом реактора 0,7 л. На БМР подавалась биологически очищенная сточная вода после вторичных отстойников действующих очистных сооружений. Концентрация ПАУ в реакторе поддерживалась в пределах 10-20 г/л. Продолжительность обработки составляла 2,8 ч.

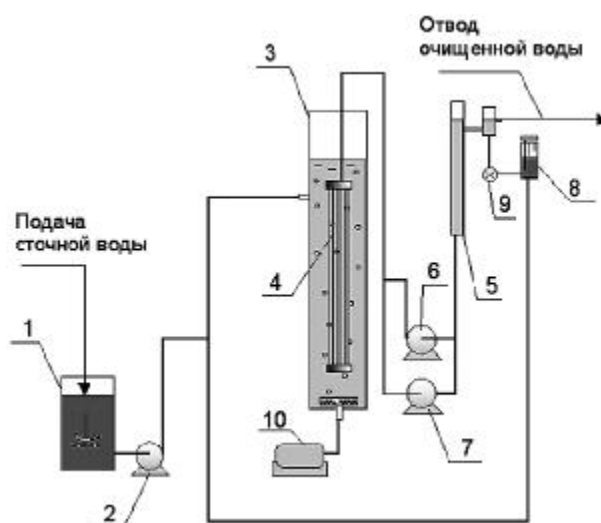


Рис. 1. Принципиальная схема пилотной установки № 1:

- 1 – Бак исходной сточной воды;
- 2 – Насос подачи сточной воды;
- 3 – Мембранный биореактор; 4 – Мембранный блок;
- 5 – Резервуар очищенной воды;
- 6 – Насос откачки пермеата;
- 7 – Насос подачи промывочной воды; 8 – Датчик уровня;
- 9 – Электромагнитный клапан; 10 – Компрессор

Мембранный модуль в обеих установках был изготовлен из полуволоконных микрофильтрационных мембран с размером пор 0,2 мкм. Производительность обеих установок – 6,0 л/сут, площадь поверхности мембран в каждой установке – 0,05 м². Очищенная сточная вода отделялась от иловой смеси на полуволоконной мембране и откачивалась в резервуар очищенной воды за счет разряжения, создаваемого пермеатным насосом. Периодически по сигналу таймера запускался промывочный насос с одновременным отключением пермеатного насоса, и осуществлялась обратная промывка мембраны для восстановления ее производительности. Вода для промывки отбиралась из резервуара очищенной воды.

Для регулирования гидравлического режима работы реакторов с мембранной фильтрацией установки были оборудованы системой контроля и управления уровнем воды, включающей датчик уровня и электромагнитный клапан. В реакторы непрерывно компрессором подавался воздух для аэрации и гидродинамической регенерации мембран.

Лабораторная установка (рис.1) работала по следующей схеме. Исходная сточная вода заливалась в бак (1), оборудованный механической мешалкой для исключения осаждения взвешенных веществ. В схеме с МБР заливали промсток или его смесь с городскими сточными водами, а в схеме с БМР – очищенную воду после существующих сооружений предприятия. Вода из бака (1) насосом (2) подавалась в мембранный биореактор [в биосорбционный реактор] (3), где происходило окисление всех основных загрязняющих веществ. Очищенная сточная вода отделялась от иловой смеси на полволоконной мембране (4) и откачивалась в резервуар очищенной воды (5) насосом (6), откуда отводилась из установки. Периодически по сигналу от таймера производился запуск насоса (7) с одновременным отключением насоса (6) и осуществлялась обратная промывка мембраны для восстановления ее производительности. Вода для промывки отбиралась из резервуара очищенной воды (5). Для регулирования гидравлического режима работы аэротенка с мембранной фильтрацией установка была оборудована системой контроля и управления уровнем воды, включающей датчик уровня (8) и электромагнитный клапан (9). В реактор непрерывно микрокомпрессором (10) подавался воздух для аэрации, поддержания ила [ПАУ] во взвешенном состоянии и гидродинамической регенерации мембран. Для сокращения сроков выхода

аэротенка на установленный технологический режим работы при пуске МБР в работу в аэротенк был добавлен активный ил из действующих аэротенков очистных сооружений ЗАО «ННК».

На основании данных, полученных в ходе исследований по очистке производственных сточных вод нефтехимического производства в МБР, как отдельно, так и в смеси с городскими стоками, были определены кинетические параметры процессов. На рисунке 2 представлена зависимость удельной скорости окисления органических загрязнений по ХПК от качества очищенной воды при концентрации активного ила для очистки промстока – 3,1 г/л, для очистки смеси производственных и городских сточных вод – 2,5 г/л. Ход кривой на рисунке 2 указывает, что зависимость удельной скорости окисления для двух режимов описывается единой кривой.

На рисунке 3 представлена кинетика нитрификации для режимов работы установки на промстоке и на смеси, полученная для концентрации активного ила в реакторе, соответственно 3,0 и 2,5 г/л.

Ход кривых на рисунке 3 показывает, что зависимость удельной скорости нитрификации от содержания аммонийного азота в очищенной воде для каждого из режимов в диапазоне представленных концентраций может быть описана уравнением Михаэлиса-Ментен:

$$r = V_{\max} \frac{S}{S + K_m},$$

где: r – удельная скорость окисления, мг/(г • ч);
 S – концентрация субстрата, мг/л;
 V_{\max} – максимальная скорость окисления, мг/(г • ч);
 K_m – константа Михаэлиса, мг/л.

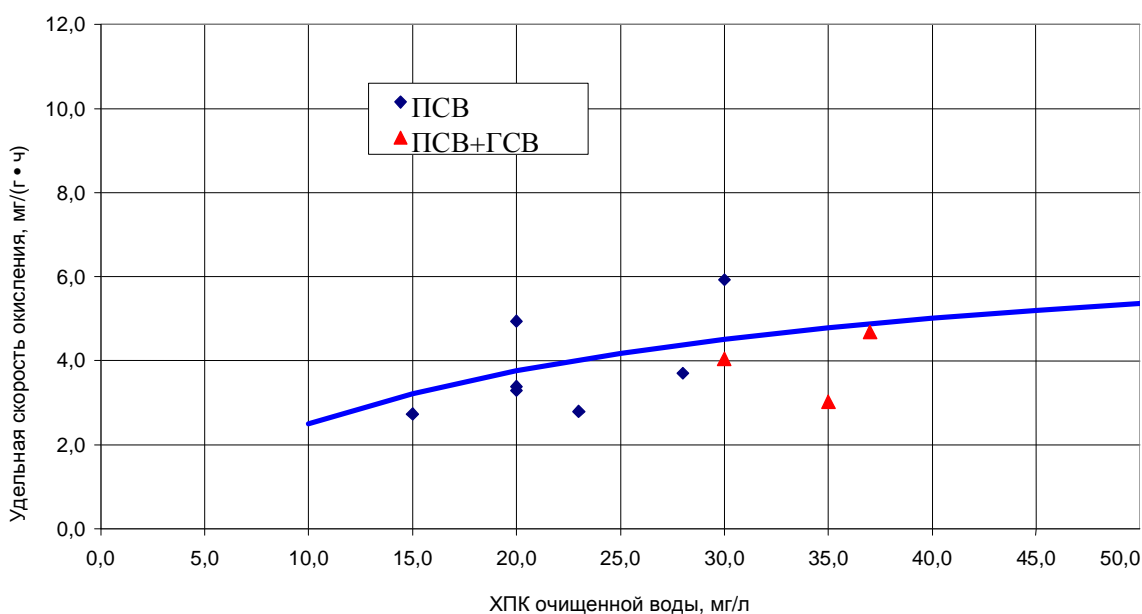


Рис. 2. Кинетика окисления органических загрязнений по ХПК в МБР

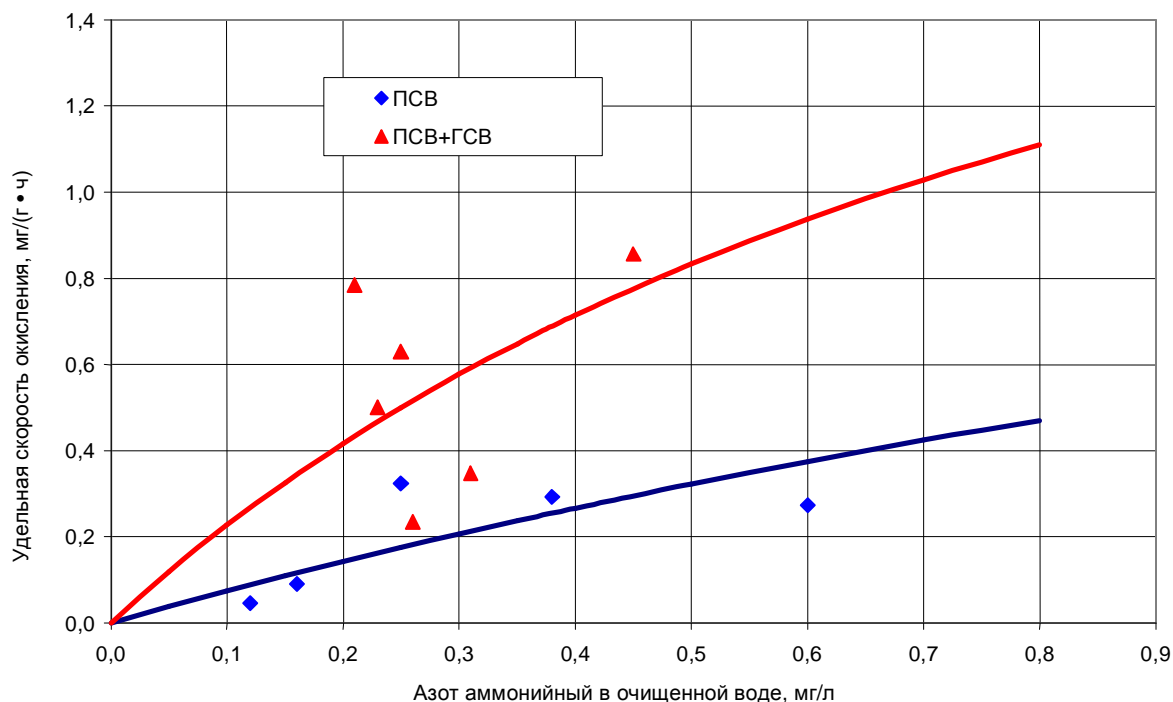


Рис. 3. Кинетика нитрификации в МБР

В таблице 1 представлены значения кинетических констант процесса нитрификации для каждого из режимов.

Анализируя данные таблицы 1, можно отметить, что при подаче на установку сточных вод ЗАО «ННК» с добавлением городских сточных вод (ПСВ+ГСВ) максимальная удельная скорость нитрификации возрастала, при этом снижалось значение коэффициента K_m . На основании этого можно заключить, что в промышленном стоке, по-видимому, содержались вещества, тормозящие процесс нитрификации, а добавление городских сточных вод снижало степень ингибирования процесса нитрификации.

Данные эксплуатации пилотных установок позволили получить расчетные удельные скорости окисления нефтепродуктов, АПАВ и фенола. Удельная скорость окисления нефтепродуктов при концентрации их в очищенной воде 0,049 мг/л составляла 0,03 мг/(г • ч). При концентрации АПАВ в очищенной воде 0,036 мг/л удельная скорость окисления равнялась 0,0054 мг/(г • ч).

Данные эксплуатации пилотного МБР показали, что эффективность удаления фенола на каждом из

режимов работы достигала 99,9 %. При этом удельная скорость окисления фенола в ПСВ составила 0,018 мг/(г • ч), в смеси ПСВ и ГСВ – 0,012 мг/(г • ч), при средней концентрации фенола в очищенной воде 0,0001 мг/л.

Одновременно с исследованиями по очистке сточных вод на МБР проводились эксперименты по доочистке биологически очищенных сточных вод на биосорбционно-мембранном реакторе. На установку БМР подавался объединенный поток производственных стоков нефтехимического производства и городских сточных вод, прошедший сооружения биологической очистки ЗАО «ННК».

Значение ХПК исходной воды, подаваемой на установку БМР, изменялось от 25 до 58 мг/л. Средняя величина ХПК очищенной воды не превышала 18 мг/л, а БПКполн в среднем составляло 1,79 мг/л. По данным разовых анализов, проведенных лабораторией НИИ ВОДГЕО, БПК5 очищенной на установке БМР воды не превышало 0,5-1,0 мг/л.

Данные эксплуатации пилотной установки БМР позволяют выделить два основных режима ее работы, которые различаются концентрацией ПАУ в реакторе при неизменном времени пребывания обрабатываемой воды.

Таблица 1

Кинетические константы нитрификации в МБР

Режим работы	Скорость окисления V_{max} , мг/(г • ч)	Константа Михаэлиса K_m , мг/л
ПСВ	2,0	2,6
ПСВ+ГСВ	2,5	1,0

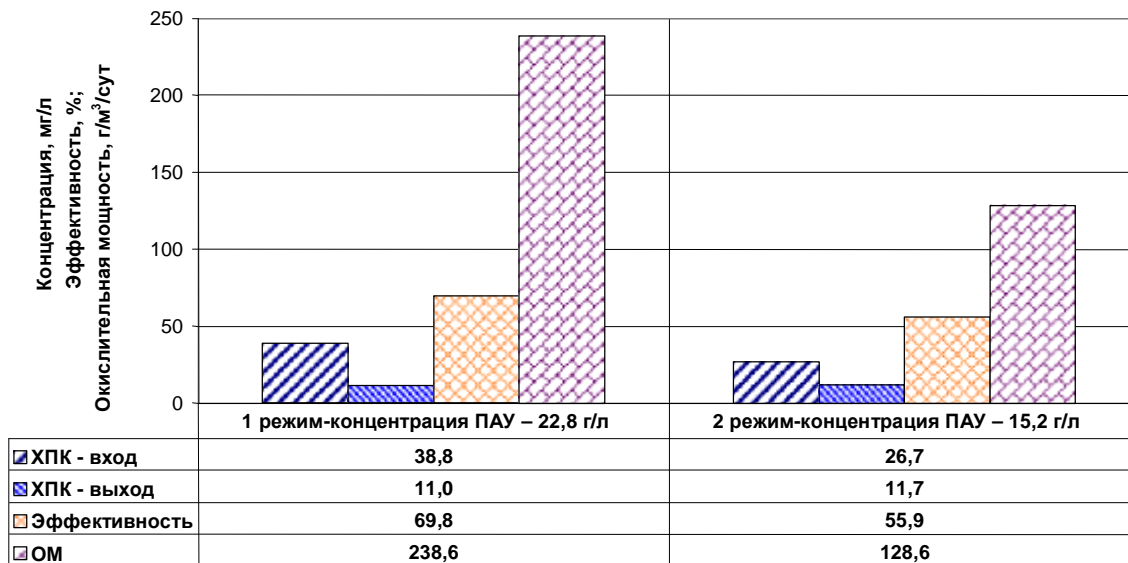


Рис. 4. Эффективность снижения органических загрязнений по ХПК и окислительная мощность для 1-го и 2-го режимов работы установки БМР

На рисунке 4 представлена эффективность снижения органических загрязнений по ХПК и окислительная мощность для каждого из режимов работы установки. Графики на рисунке 4 свидетельствуют, что 1-й режим работы (при концентрации ПАУ в реакторе 22,8 г/л) характеризовался более высокой эффективностью очистки по ХПК и большей окислительной мощностью, чем 2-й режим (при концентрации ПАУ в реакторе 15,2 г/л) при одинаковой глубине очистки.

Данные эксплуатации пилотной установки БМР показали, что в очищенной воде концентрация взвешенных веществ не превышала 0,1 мг/л.

Экспериментальные исследования, выполненные на пилотных установках по технологиям МБР и БМР, позволили определить эффективность использования мембранной фильтрации в сочетании с биологическими и биосорбционными методами очистки и доочистки сточных вод, поступающих на очистные сооружения предприятия нефтехимического производства.

В таблице 2 представлены средние концентрации загрязняющих компонентов сточной воды, поступающей на экспериментальные установки, средние концентрации загрязнений в очищенной сточной воде после установок в периоды стабильной их работы, а также установленные значения ПДС. Анализируя эти данные, можно заключить, что очищенная вода после МБР удовлетворяла установленным требованиям на сброс по основным показателям, кроме нефтепродуктов (для производственного стока), нитритов и анионоактивных ПАВ (АПАВ). Сравнивая качество очищенных производственных сточных вод (столбец 3) с качеством

очищенной смеси производственных и городских стоков (столбец 5), можно сделать вывод о примерно одинаковой эффективности очистки для обоих случаев. Несколько лучшие результаты при очистке смеси производственных и городских стоков были получены по нефтепродуктам (ниже установленного норматива на сброс) и АПАВ.

Экспериментальные исследования также показали, что на биомембранных установках была достигнута более глубокая очистка по БПК, взвешенным веществам, нитратам, нитритами, фосфатам и АПАВ, чем на действующих сооружениях. В столбце 5 приведено качество очищенной воды после экспериментального МБР при работе на смеси производственных и городских сточных вод, а в столбце 6 – качество очищенной воды после действующих сооружений биологической очистки. Из этих данных видно, что при одинаковом качестве исходных сточных вод концентрация нефтепродуктов после МБР в 1,4 раза ниже, а концентрация АПАВ в 1,5 раза ниже, чем на выходе после действующих очистных сооружений.

Подобные исследования были проведены на Куйбышевском НПЗ (совместно с ОАО «НИИ ВОДГЕО»), результаты работы опубликованы в ВСТ [9], Новокуйбышевском НПЗ и Сызранском НПЗ (совместно с Zenon Europe Kft.). Результаты исследований по биологической очистке сточных вод нефтехимического производства ЗАО «ННК» опубликованы в сборнике научных трудов [10].

Выводы:

1. Впервые в России проведены длительные исследования пилотных установок МБР и БМР на реальных сточных водах нефтехимического



Таблица 2

**Средние концентрации основных загрязнений в исходной и очищенной сточной воде,
а также нормативные требования, мг/л**

Показатели	Мембранный биореактор				Биосорбционно-мембранный реактор		ПДС
	ПСВ		ПСВ+ГСВ		исходная вода	очищенная вода	
	исходная вода	очищенная вода	исходная вода	очищенная вода			
1	2	3	4	5	6	7	8
БПК ₅	-	< 3,0	-	< 3,0	-	< 1,0	3,0*
Взвешенные вещества	25,5	< 0,02	40	0,004	6,14	< 0,001	8,1
Азот аммонийный	2,61	0,30	5,91	0,24	0,18	0,1	0,39
Азот нитритов	0,22	0,027	0,33	0,031	0,044	0,02	0,02
Азот нитратов	0,029	6,4	отс.	8,2	9,8	11,7	9,0
Нефтепродукты	1,8	0,059	0,63	0,040	0,056	0,021	0,049
Фенол	0,57	отс.	0,23	отс.	отс.	отс.	0,0001 1
АПАВ	0,30	0,054	0,11	0,044	0,066	0,031	0,036

* БПКполн.

производства. Проведена сравнительная оценка мембранных биореакторов с традиционной системой биологической очистки. Получены технологические расчетные параметры процессов очистки в биомембранном реакторе и доочистки в биосорбционно-мембранном реакторе сточных вод нефтехимического комбината. Показано, что мембранные биотехнологии обеспечивают чрезвычайно высокую степень очистки при очень высокой стабильности и устойчивости процесса.

2. Технология МБР обеспечивает качество очищенной воды, соответствующее нормативам на сброс водоем рыбохозяйственного назначения по соединениям азота, взвешенным веществам и БПК. Значительно глубже происходит окисление в МБР нефтепродуктов и СПАВ. Окислительная мощность МБР в 1,5-2,5 раза выше, чем в традиционных аэротенках при более высоком качестве очищенного стока.

3. Качество очищенной воды после БМР (ступень доочистки) удовлетворяло установленным нормативам на сброс по всем основным показателям, кроме фосфора и азота нитратов. При этом для достижения норматива по фосфору требуется использование коагулянтов (железо- или алюминийсодержащих реагентов) на стадии биологической очистки, либо природных сорбентов, активных по отношению к фосфору. Превышение норматива по содержанию азота нитратов обусловлено присутствием остаточных концентраций органического азота в биологически

очищенных сточных водах действующих очистных сооружений, что потребует на стадии биологической очистки сточных вод предусмотреть нитриденитрификацию.

4. Проведенные исследования позволяют сделать вывод о возможности разработки на основе биомембранных и биосорбционно-мембранных технологий сооружений очистки сточных вод нефтехимического производства, обеспечивающих выполнение действующих нормативов по всем показателям.

Литература

1. Швецов В.Н. и др. Теоретические и технологические аспекты применения биомембранных технологий глубокой очистки сточных вод / В.Н. Швецов, К.М. Морозова, И.А. Нечаев, А.В. Киристеаев, А.В. Киристеаев // Водоснабжение и санитарная техника, 2007, № 1, ч. 1.
2. Швецов В.Н. и др. Перспективные технологии биологической очистки сточных и природных вод / В.Н. Швецов, К.М. Морозова, М.Ю. Пушкин, А.В. Киристеаев, М.Ю. Семенов // Водоснабжение и санитарная техника, 2005, № 12, ч. 2.
3. Швецов В.Н. и др. Теоретические и технологические аспекты применения биомембранных технологий глубокой очистки сточных вод / В.Н. Швецов, К.М. Морозова, И.А. Нечаев, А.В. Киристеаев, А.В. Киристеаев // Водоснабжение и санитарная техника, 2006, № 12.



4. Organic stabilization and nitrogen removal in a membrane separation bioreactor for domestic wastewater treatment / C. Chiemchaisri, Y.K. Wong, T. Urase, K. Yamamoto / *Water Sci. Technol*, 1992, 25, № 231.
5. Aerobic MBRs for domestic wastewater treatment: a review with cost considerations. M. Gander, B. Jefferson, S. Judd / *Sep. Purif. Technol*, 2000, 18, № 119 (30).
6. Швецов В.Н., Морозова К.М. Биосорберы – перспективные сооружения для глубокой очистки природных и сточных вод // *Водоснабжение и санитарная техника*, 1994, № 1.
7. Швецов В.Н., Морозова К.М. Глубокая очистка природных и сточных вод на биосорберах // *Водоснабжение и санитарная техника*, 1995, № 11.
8. Швецов В.Н. и др. Очистка природных вод на биосорбере в условиях низких температур / В.Н. Швецов, С.В. Яковлев, К.М. Морозова // *Водоснабжение и санитарная техника*, 1998, № 5.
9. Швецов В.Н. и др. Очистка нефтесодержащих сточных вод биомембранными методами / В.Н. Швецов, К.М. Морозова, М.Ю. Семенов, М.Ю. Пушкинов, А.С. Степанов, С.Е. Никифоров // *Водоснабжение и санитарная техника*, 2008, № 3.
10. Степанов А.С. Исследования процессов биологической очистки сточных вод нефтехимического производства // *Совершенствование систем водоснабжения и водоотведения по очистке природных и сточных вод: межвузовский сборник научных трудов памяти академика РАН С.В. Яковлева.* – Самара, 2008.