

УДК 628.3.034.2

С.В. СТЕПАНОВкандидат технических наук, доцент кафедры водоснабжения и водоотведения
Самарский государственный архитектурно-строительный университет**Ю.Е. СТАШОК**инженер кафедры водоснабжения и водоотведения
Самарский государственный архитектурно-строительный университет**Н.В. НОЕВ**инженер кафедры водоснабжения и водоотведения
Самарский государственный архитектурно-строительный университет**ИССЛЕДОВАНИЯ ПО БИОМЕМБРАННОЙ ОЧИСТКЕ
И ОБЕССОЛИВАНИЮ СТОЧНЫХ ВОД СЫЗРАНСКОГО НПЗ***RESEARCHES ON BIOMEMBRANE PURIFICATION
AND DEMINERALIZATION OF WASTE WATERS AT SYZRAN OIL REFINERY*

Приведены результаты исследования процессов биомембранной очистки сточных вод Сызранского НПЗ, а также обессоливания биологически очищенных сточных вод методом реверсивного электродиализа. Проведено сравнение эффективности очистки на мембранном биореакторе с дозированием этанола (для достижения более глубокой денитрификации) и без него, а также без добавления хозяйственно-бытового стока. Показано, что биомембранная технология в сочетании с сорбционной доочисткой позволяет в основном выполнить требования, предъявляемые в Российской Федерации к качеству очищенных сточных вод. Проанализированы результаты эксперимента по опреснению очищенных сточных вод методом реверсивного электродиализа. Сделан вывод о возможности подпитки оборотных систем завода обессоленной водой.

Ключевые слова: мембранный биореактор, ультрафильтрация, реверсивный электродиализ, обессоливание, нефтепереработка.

Сточные воды нефтеперерабатывающих заводов содержат трудноокисляемые в процессе биологической очистки вещества, что характеризуется низким соотношением БПК/ХПК. Выполнение жестких природоохранных норм представляет сложную проблему, которая может быть решена с помощью мембранных технологий.

Ранее на Сызранском НПЗ был изучен процесс ультрафильтрации (УФ) с коагуляцией и без нее [1]. Исследования на СНПЗ были продолжены в 2010 г. на пилотной установке с применением технологии

There are given the research results of biomembrane waste water purification at Syzran Oil Refinery and demineralization of biologically treated sewage waters by the method of reversible electro dialysis.

We compared the purification efficiency on the membrane bioreactor with ethanol dosing (in order to get deeper denitrification) and without it and the purification without adding household drain as well. It is shown that biomembrane technology combined with sorption tertiary treatment makes it possible to meet the requirements of the Russian Federation norms to the quality of treated sewage. The results of the experiment on the demineralization of biologically treated sewage waters using the method of reversible electro dialysis are given. We have concluded that the recycle systems of the plant can be fed with demineralised desalted water.

Keywords: membrane bioreactor, ultrafiltration, reversible electro dialysis, demineralization, oil refinery.

мембранного биореактора (МБР, рис. 1). Данная установка использовалась при испытаниях на Новокуйбышевском НПЗ [2]. Установка была предоставлена компанией General Electric – Water & Process Technologies. Она состояла из аноксидно-аэробного биореактора, мембранного бака, мембранного модуля, камеры дегазации, бака обратной промывки, воздуходувок и насосов. Общий объем иловой смеси составлял около 54-68 м³. Концентрация кислорода в аэробной зоне поддерживалась на уровне 2-4 мг/л, концентрация активного ила – в среднем 5,9 г/л.

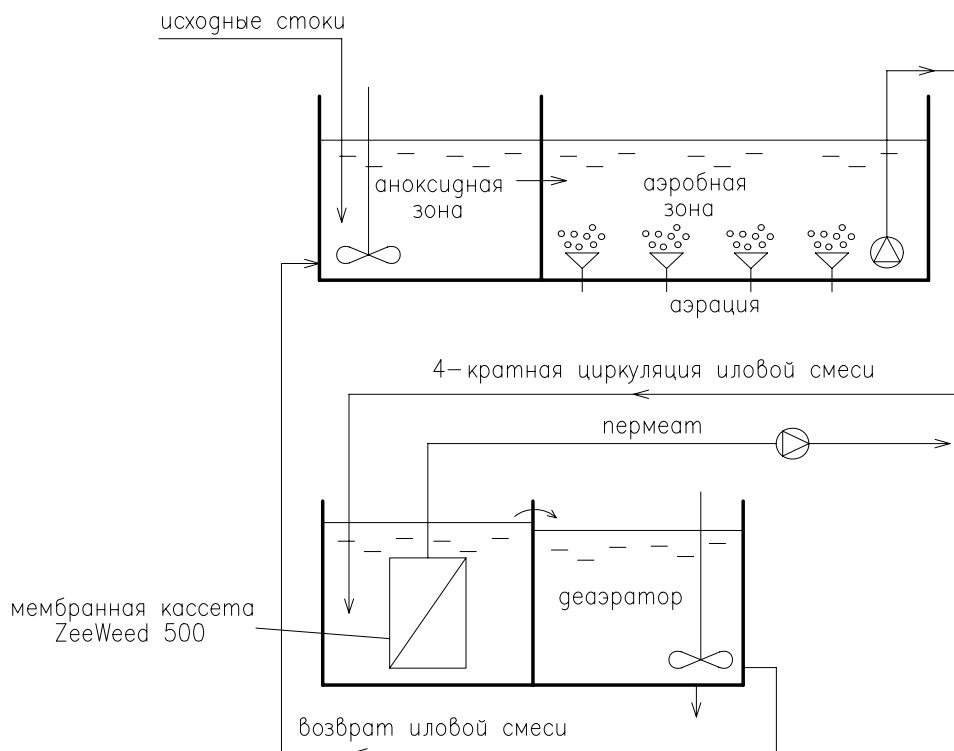


Рис. 1. Схема мембранного биореактора

На первом этапе с 24 мая на установку подавалась смесь промышленного стока (80 %) и городского стока (20 %) с расходом 2,6-4,1 м³/ч. На втором этапе с 12 октября для достижения более глубокой денитрификации в биореактор дозировалось 20 мг/л этанола. На третьем этапе с 3 ноября установка работала без подачи городского стока также с дозировани-

ем этанола. Обобщённые результаты исследований представлены в табл. 1.

Дозирование этанола позволило достигнуть глубокой денитрификации. Результаты третьего этапа показали, что очистные сооружения Сызранского НПЗ могут эффективно работать без добавления городского стока.

Таблица 1

Результаты исследований очистки сточных вод Сызранского НПЗ по технологии МБР (средние значения, мг/л)

Показатель	I этап		II этап		III этап		НДС СНПЗ
	Вход	Выход	Вход	Выход	Вход	Выход	
ХПК	224	56	374	64	413	72	-
БПК ₃ / БПК ₂₀	40/-	6,9/-	-	-	-	-	-/3,0
Взвешенные вещества	30	1,71	49	1,50	39	1,20	14,15
N-NH ₄	18	0,55	28	0,30	42	-	0,68
N-NO ₂	0,020	0,027	-	0,020	-	0,020	0,024
N-NO ₃	0,25	5,50	-	0,80	-	0,50	6,21
Нефтепродукты	17,20	0,24	22,40	0,46	21,60	0,19	0,05
Фенолы	2,4	0,013	9,1	0,021	3,0	0,014	0,001

Достижение требований НДС по некоторым показателям (фенолы, нефтепродукты) возможно доочисткой стока на сорбционных фильтрах. При этом большая часть стока (700 м³/ч, 70 %) может направляться для подпитки оборотных систем завода.

В связи с тем, что солесодержание очищенных сточных вод выше минерализации речной подпиточной воды, общим для всех заводов фактором, сдерживающим увеличение возврата сточных вод в производство, является необходимость поддержания солевого баланса оборотных систем. Поэтому исследование процессов опреснения и обессоливания очищенных сточных вод НПЗ является чрезвычайно актуальной задачей, решение которой позволит снизить забор поверхностных вод и уменьшить отведение в окружающую среду очищенных сточных вод.

Одной из эффективных технологий опреснения очищенных сточных вод является электродиализ. Однако этот процесс осложняется образованием минеральных осадков в рассольных камерах и на катоде, а также коллоидных пленок на анионитовых мембранах. Эти недостатки минимизированы в усовершенствованной технологии реверсивного электродиализа (ЭДР), которая предусматривает смену полярности электродов и потоков диализата и концентрата 2-4 раза в час. В результате меняется направление движения ионов и происходит очистка поверхности мембран и катодов от отложений.

С целью исследования данного процесса на Сызранском НПЗ был проведен эксперимент по опреснению биологически очищенных сточных вод электродиализом. Сточные воды после биологической очистки на МБР с расходом около 3 м³/ч поступали в усреднитель пилотной установки ЭДР.

Из усреднителя вода насосом через систему автоматических клапанов подавалась на два последовательных электродиализных стека в тракт диализата (опресненной воды) и в контур циркулирующего концентрата. Выход диализата составлял 75-80 % от расхода питающей воды. Большая часть концентрата возвращалась в линию перед стеками с помощью насоса циркуляции, меньшая часть – сбрасывалась в дренаж. Подкисление концентрата проводилось в период с 16 сентября до 10 октября до pH 2,7-4,0. Сервисная химическая очистка мембран в процессе эксперимента не потребовалась. Работа установки контролировалась на основании химических анализов, выполняемых в лаборатории СНПЗ по стандартным методикам (табл. 2).

Анализ полученных результатов показал, что по показателям ионного состава воды эффективность опреснения составила 68 – 74 %, т.е. чуть менее 50 % от концентрации поступающих солей на каждом из двух стеков. Исключение составила щелочность, величина которой изменялась вдвое меньше. Концентрация фенола в процессе электродиализа уменьшалась незначительно.

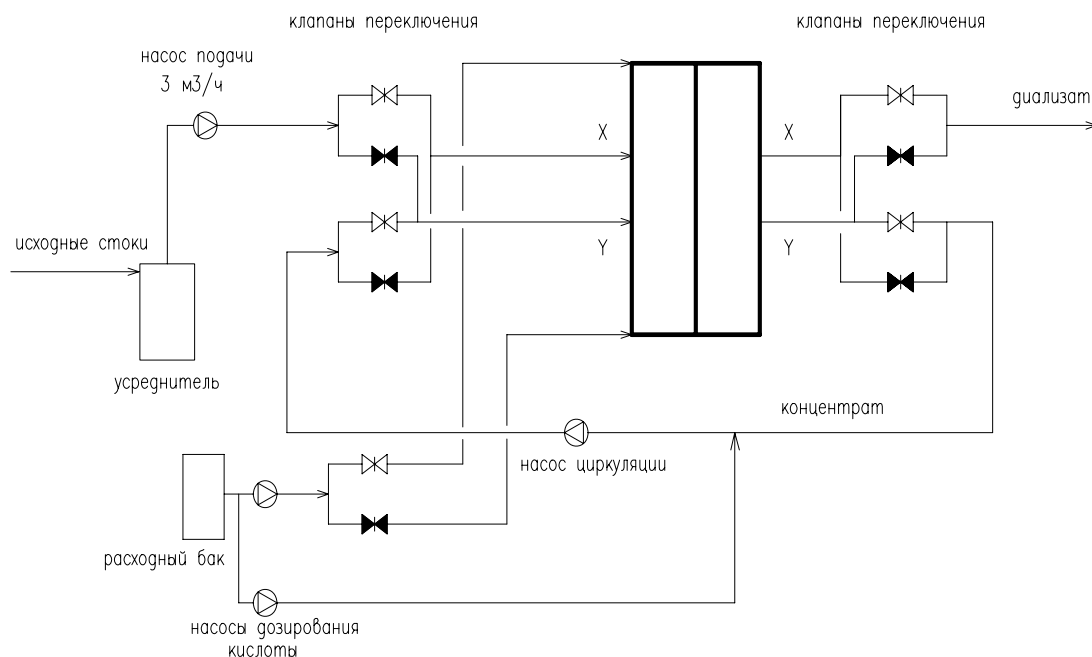


Рис. 2. Схема реверсивного электродиализа

Результаты работы ЭДР

Показатель	Пермеат МБР	Диализат	Концентрат	Эффективность, %	Коэффициент концентрирования
Взвешенные в-ва, мг/л	0,98	0,63	4,04	35,0	4,14
ХПК, мг/л	48,67	34,58	99,31	28,9	2,04
Нефтепродукты, мг/л	0,16	0,04	0,27	74,7	1,68
Солесодержание, мг/л	430,1	152,13	1257,95	64,6	2,92
Фенол, мг/л	0,02	0,02	0,02	17,0	0,99
N-NH ₄ , мг/л	12,24	2,55	12,10	79,1	0,99
N-NO ₂ , мг/л	0,00	0,00	0,01	100,0	4,04
N-NO ₃ , мг/л	4,09	0,67	5,16	83,6	1,26
Жесткость, Ж	4,56	1,20	17,43	73,6	3,82
Щелочность, мг/экв/л	0,97	0,73	1,59	24,5	1,64
Хлориды, мг/л	68,33	27,12	303,45	60,3	4,44

Сравнивая нормативные требования [3, 4] и данные табл. 2, можно сделать вывод о пригодности диализата для подпитки оборотных систем НПЗ. Химический состав концентрата свидетельствует о том, что его отведение в поверхностные водные объекты, даже после очистки по наилучшим доступным технологиям, вряд ли целесообразно. Представляются два пути решения данного вопроса: выпаривание с кристаллизацией солей и закачка в подземные горизонты на глубины 500-2000 м. Для снижения стоимости необходимо дальнейшее концентрирование рассола ЭДР, например, обратным осмосом.

Неожиданным оказался перенос в процессе электродиализа нефтепродуктов, органических веществ, оцениваемых по ХПК, и взвешенных веществ из исходной воды в поток концентрата. Этот факт может потребовать промежуточной стадии очистки концентрата ЭДР перед дальнейшим концентрированием обратным осмосом.

Эффективность обессоливания по основным показателям составила около 70 %, а коэффициент концентрирования солей в рассоле – около 3. Коэффициент концентрирования нефтепродуктов при большей эффективности их разделения был значительно меньше - 1,46, что объясняется задержанием

углеводородов на мембранах с последующим смывом в дренаж при смене полярности.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Степанов, С.В. Доочистка биологически очищенных сточных вод НПЗ [Текст] / С.В. Степанов, Ю.Е. Сташок // Традиции и инновации в строительстве и архитектуре: материалы 67-й Всероссийской научно-технической конференции / СГАСУ. – Самара, 2010.
2. Степанов, С.В. Биомембранная очистка сточных вод НПЗ [Текст] / С.В. Степанов, Ю.Е. Сташок, А. Патаки // Актуальные проблемы в строительстве и архитектуре. Образование. Наука. Практика. Часть II: материалы 66-й Всероссийской научно-технической конференции по итогам НИР за 2008 г. / СГАСУ. – Самара, 2009.
3. ВУТП-97. Ведомственные указания по технологическому проектированию производственного водоснабжения, канализации и очистки сточных вод предприятий нефтеперерабатывающей промышленности [Текст]. – М.: Министерство топлива и энергетики РФ, Ведомственные указания, 1997. - 73 с.
4. МУ 2.1.5.1183-03. Санитарно-эпидемиологический надзор за использованием воды в системах технического водоснабжения промышленных предприятий: методические указания [Текст]. – М., 2003. - 8 с.

© Степанов С.В., Сташок Ю.Е.,
Ноев Н.В., 2012