МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и энергетики
(наименование института полностью)

Кафедра «Химическая технология и ресурсосбережение»
(наименование)

18.03.02 Энерго– и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии
(код и наименование направления подготовки / специальности)

Рациональное природопользование, рециклинг и утилизация отходов
(направленность (профиль) / специализация)

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА)

на тему Предложение технического решения по повышению качества очистки стоков на примере АО «Сызранский нефтеперерабатывающий завод

Обучающийся А.С. Кузина
(И.О. Фамилия) (личная подпись)

Руководитель Ю.Н. Шевченко
(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

Тольятти 2022

Росдистант
ВЫСШЕЕ ОБРАЗОВАНИЕ ДИСТАНЦИОННО

Аннотация

На исследуемом предприятии АО «Сызранский нефтеперерабатывающий завод» периодически производится залповые выбросы загрязняющих веществ, в следствии чего завод несет экономические потери в виде штрафных санкций, все это обосновывает целесообразность повышения стабильности качества очистки по приоритетным загрязнителям.

Целью работы является снижение антропогенной нагрузки от сточных вод предприятия АО «Сызранский нефтеперерабатывающий завод».

Бакалаврская работа состоит из введения, перечня сокращений и обозначений, трех разделов, заключения и списка используемых источников.

Во введении обосновывается актуальность выбранной темы, сформулированы цель и задачи представленной работы.

В первом разделе проанализирована технологическая схема биологических очистных сооружений АО «Сызранского нефтеперерабатывающего завода», представлен качественный и количественный состав сточных вод предприятия, выявлены превышения загрязняющих веществ в очищенных стоках, сбрасываемых в Саратовское водохранилище р. Волги.

Во втором разделе представлено предлагаемое техническое решение. Проведен анализ типов используемых мембранных биореакторов. Проведен патентный поиск и подбор мембранного биореактора для предприятия. Описана технологическая схема биологической очистки сточных вод после модернизации.

В третьем разделе произведен расчет ущерба, причинённому водному объекту, в следствии нарушения водного законодательства, произведен расчет параметров мембранного реактора. Решение подтверждено расчетом материального баланса.

Заключение содержит основные выводы и результаты работы.

Содержание

Введение 5
1 Краткая характеристика технологического процесса биологической очистки стоков АО «СНПЗ» цеха №19 7
1.1 Описание действующей схемы БОС 7
1.2 Анализ сточных вод АО «СНПЗ» 15
2 Обоснование выбора технологии мембранного биореактора для очистки производственных стоков АО «СНПЗ 20
2.1 Основные характеристики МБР 20
2.2 Классификация мембранных биореакторов 21
2.3 Патентный поиск технологии размещения мембранного биореактора 24
2.3 Подбор мембранного биореактора для АО «СНПЗ» 29
2.4 Описание технологического процесса после модернизации БОС 34
3 Расчетная часть 41
3.1 Расчет размера вреда, причиненного водным объектам 41
3.2 Расчет параметров мембранного биореактора 43
3.3 Расчет материального баланса 59
Заключение 68
Список используемой литературы и используемых источников 70

Перечень сокращений и обозначений

АО «СНПЗ» - Акционерное общество «Сызранский нефтеперерабатывающий завод»;

МБР - мембранный биореактор;

ПДК - предельно-допустимая концентрация;

НДС - норматив допустимого сброса;

ПДС - предельно-допустимый сброс;

БОС - биологическая очистка стоков;

КНС - канализационная насосная станция;

УФО - ультрафиолетовое обеззараживание;

ПВДФ – поливинилиденфторид;

ХПК - Химическое потребление кислорода;

БПК - Биологическое потребление кислорода;

СПАВ - Синтетические поверхностно-активные вещества.

Введение

На территории городского округа Сызрань находится десятки промышленных предприятий. На всех этих предприятиях в процессе производства вода используется как ресурс, необходимый для производства той или иной продукции, после чего выходит уже загрязненная различными веществами сточная вода. Сброс сточных вод предприятия повышает пагубное воздействия на водоем и окружающую среду в целом. Для того чтобы предотвратить гибель экосистемы необходимо производить качественную очистку сточных вод.

АО «СНПЗ» входит в группу компаний «Роснефть» и территориально находится в г. Сызрани Самарской области. Основная деятельность данного предприятия направлена на переработку нефтепродуктов.

АО «СНПЗ» имеет свои очистные сооружение, которые входят в состав цеха №19. Очищенные стоки после обеззараживания сбрасываются в Саратовское водохранилище р. Волги.

По протоколам наблюдения сточных вод, сбрасываемых в Саратовское водохранилище р. Волги после биологической очистки, наблюдается превышение норматива разрешения на сброс предельно допустимой концентрации по $БПК_{полн}$, азоту аммонийному, а также нефтепродуктам, что может говорить о том, что действующая технологическая схема работает не эффективно.

Так как на исследуемом предприятии периодически производится залповые выбросы загрязняющих веществ, в следствии чего завод несет экономические потери в виде штрафных санкций, все это обосновывает целесообразность повышения стабильности качества очистки по приоритетными загрязнителям.

В виду увеличения мощности производства, а также ужесточения норм государственного экологического контроля, целесообразно провести

модернизацию оборудования, итогом которой будет повышение качества сточной воды на АО «СНПЗ» до требований норматива сброса сточных вод в водоем рыбохозяйственного назначения.

Цель - повышение качества очистки сточных вод АО «СНПЗ», тем самым снижение антропогенной нагрузки на водоем Саратовского водохранилища реки Волга.

Для решения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- проанализировать существующую технологическую схему установки БОС цеха № 19;
- проанализировать качество и состав сточных вод АО «СНПЗ»;
- предложить оптимальное технологическое решение для снижения концентрации загрязняющих веществ до требований норматива сброса сточных вод в водоем рыбохозяйственного назначения;
- провести расчет технологического оборудования.

1 Краткая характеристика технологического процесса биологической очистки стоков АО «СНПЗ» цеха №19

1.1 Описание действующей схемы БОС

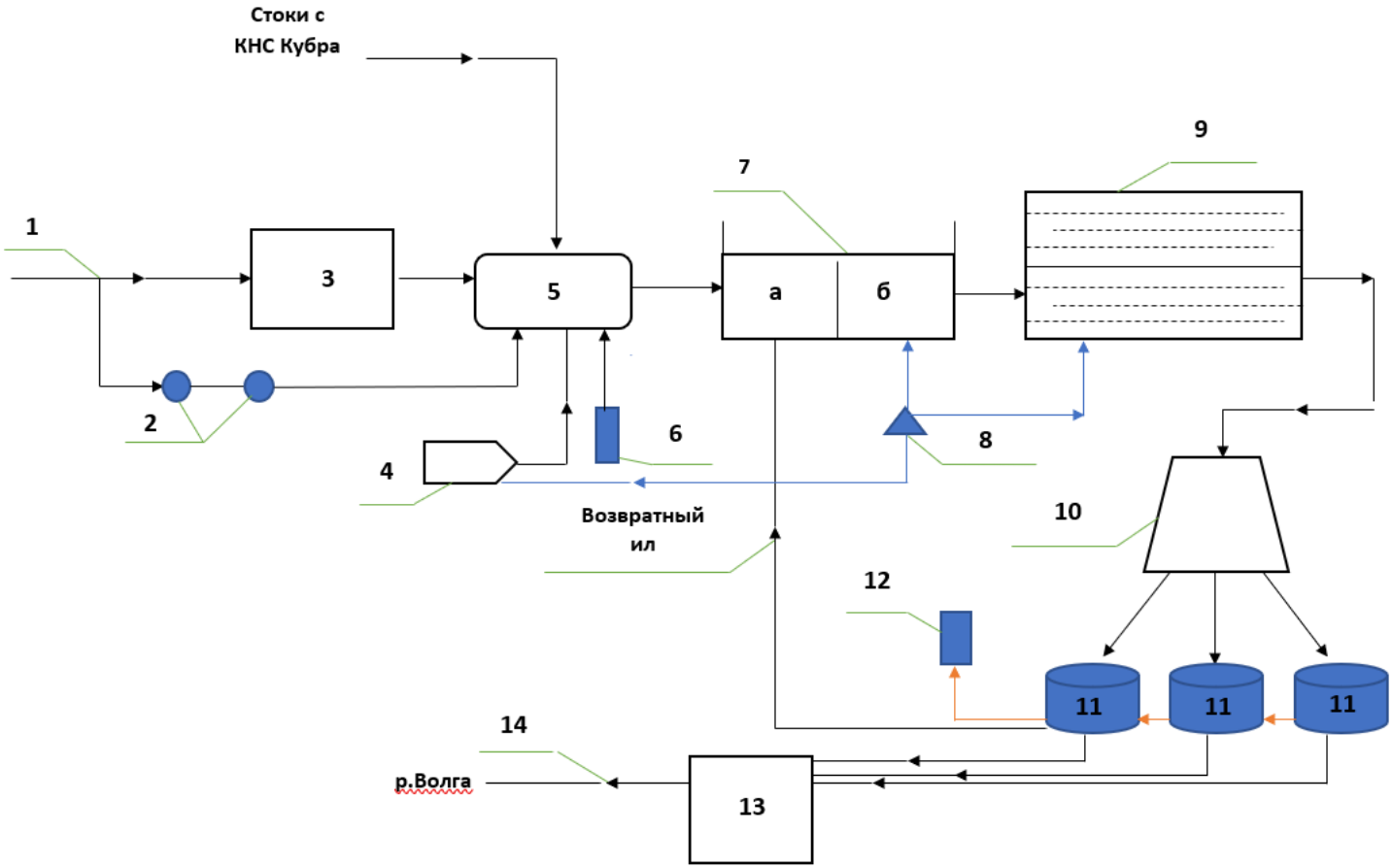
«Биологические очистные сооружения (БОС) предназначены для очистки сточных вод от суспензированных и растворенных органических веществ с помощью микроорганизмов активного ила» [4]. Введены в эксплуатацию в 1967 г., реконструкция и расширение сооружений биологической очистки стоков по двухступенчатой схеме в 1978 г.

Максимальная суточная производительность биологических очистных сооружений Сызранского НПЗ – 32 000 м^3., фактическая производительность варьирует от 24 до 28 тыс. м^3 в сутки (рисунок 1).

Проектная производительность сооружений очистки промышленно-ливневых сточных вод – 1 000 м^3/час, 8 760 тыс.м^3/год. Число рабочих суток – 365.

«Механически очищенные нефтесодержащие производственные стоки ЭЛОУ, промышленные стоки и очищенные сернисто-щелочные стоки самотеком через буферный пруд или минуя его по обводному коллектору через колодцы К-37, К-38 поступают в камеру смешения К-35. Сюда же отдельно поступают и механически очищенные хозяйственно - бытовые стоки с КНС «Кубра».

В камере К-35 происходит смешение стоков с раствором, поступающим с узла биогенной подпитки. Со станции биогенной подпитки поступают раствор реагента (моноаммонийфосфата, суперфосфата, диаммонийфосфата) постоянно. Доза реагентов регулируется в зависимости от лабораторных анализов» [18].



1 - сточные воды после физико-химической очистки; 2 – колодцы К-37, К-38; 3 – буферный пруд; 4 – узел биогенной подпитки; 5 – камера смешения К-35; 6-дозировочный насос 7 – Смеситель С-1: а-первая секция; б-вторая секция; 8-воздуходувная станция; 9 – Аэротенк смеситель АС-1; 10 – распределительная чаша вторичных отстойников; 11- вторичные отстойники Евт-1, Евт-2, Евт-3; 12 - насосная станция циркуляции осадка; 13 – установка УФО; 14-сброс очищенной воды в Саратовское водохранилище р. Волги

Рисунок 1 - Принципиальная действующая схема сооружений биологической очистки сточных вод АО «СНПЗ»

Также в случаях необходимости для стабилизации водородного показателя подаётся ортофосфорная кислота термической марки А ГОСТ 10678-76. Ортофосфорная кислота подаётся дозировочным насосом в камеру смешения К-35 из расчёта 8,5 л H_3PO_4 на 850 $м^3$/час стоков.

«Для усиления процесса биологического разложения, а также ослабления ударных нагрузок на биомассу после аварийных сбросов сточных вод с высоким содержанием загрязняющих веществ используются биопрепараты. Биопрепараты - это жидкий препарат высокой активности, содержащий бактерии нескольких видов» [18].

Биопрепараты подаются дозировочным насосом в камеру К-35 (дозировка 1-5 частей на миллион. В аварийных случаях до 10 частей на миллион).

Рабочие дозы реагентов уточняются в процессе эксплуатации очистных сооружений. «Из камеры К-35 стоки самотеком поступают в смеситель (С-1), где происходит более полное смешение реагентов со стоками» [18]. Подача стоков в смеситель возможна в одну любую секцию или в обе сразу.

После смесителя стоки поступают в аэротенк – смеситель АС-1.

Аэротенк-смеситель выглядит как бочка, в которой имеется две секций, это сделано для того, чтобы предотвратить продольное перемешивание.

Первая секция аэротенка имеет больший объем, вторая более меньший.

«Каждая секция состоит из трех коридоров. Окислительная мощность аэротенка 600 мг/л. Подача стоков рассредоточена через распределительные лотки» [8]. Глубина аэротенка составляет 4 м.

Принципиальная схема аэротенка-смесителя представлена на рисунке 2.

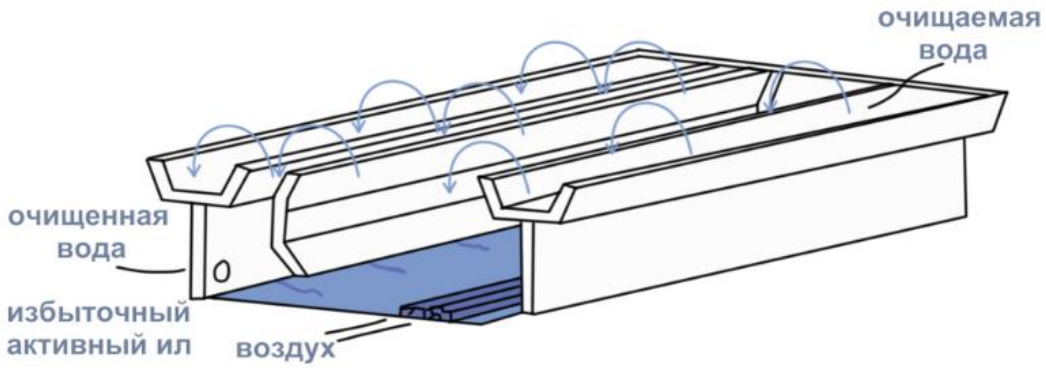


Рисунок 2 - Принципиальная схема аэротенка-смесителя

Подача воздуха с воздуходувной станции производится через аэраторы полимерные, каркасные с воздушным зазором, длиной по 2 м и наружным диаметром – 120 мм уложенными по дну каждого коридора. Конструктивно каркасный аэратор с воздушным зазором представляет собой волокнисто-пористую трубу, внутри которой размещена перфорированная полиэтиленовая труба меньшего диаметра с образованием воздушного зазора между ними. На торцах аэраторов имеются присоединительные полиэтиленовые муфты с внутренней и внешней резьбой.

Подаваемый системой воздухораспределения воздух проходит внутри каркасной трубы и с помощью радиальных отверстий и воздушной прослойки равномерно распределяется через диспергирующую поверхность аэратора в сточную воду, образуя мелкие пузыри. В каждой секции первый коридор по входу ила является регенератором активного ила.

«Зоны регенерации регулируются открыванием или закрыванием соответствующих окон на подаче стоков в распределительном лотке. Чем больше закрыто окон на входе стоков из распределительного лотка по ходу стоков, тем больше зона регенерации» [18], [30].

«В аэротенках происходит процесс биологической очистки сточных вод» [1].

Воздух на смесители и аэротенки, а также на установку биогенной подпитки, подается с воздуходувной станции, где установлены четыре центробежных нагнетателя типа 1200-25-3.

Количество подаваемого воздуха на аэротенки 25-30 $м^3/м^3$ стоков.

«После аэротенка – смесителя 1 ступени АС-1 стоки вместе с активным илом самотеком поступают в распределительную чашу вторичных отстойников, откуда открытием шиберов равномерно распределяются по трем отстойникам Евт.-1,2,3. Во вторичных отстойниках Евт.-1,2,3 в результате отстаивания происходит отделение сточных вод от активного ила» [18].

«Вторичные отстойники Евт.-1,2,3 – радиального типа. Вторичные отстойники Евт.-1,2,3 снабжены илососами ИВР-24, представляющими собой вращающийся механизм с сосунами и периферийным приводом от электродвигателей» [18].

«Радиальный отстойник, который представляет собой резервуар из железобетона. Сточные воды подаются в центр отстойника, снизу вверх и движутся радиально от центра к периферии. Плавающие вещества удаляются с поверхности воды подвесным устройством, размещенным на вращающейся ферме (поступают в сборный лоток)» [6].

Выпадающий осадок удаляется с помощью скребков. Частота вращения подвижной фермы 2-3 часа, вращение осуществляется с помощью периферийного привода с тележкой на пневмомашине.

«С помощью центробежных насосов осадок удаляется по трубопроводу, в установленную рядом насосную станцию. Всплывающие вещества отводятся в жиросборник. Затем осветленная вода поступает в круговой сборный лоток через водослив. В целях обеспечения надежного выравнивания для скорости движения воды на выходе из отстойника борта оформляются в

виде зубчатых перегородок. Нагрузка на 1 м водослива не превышает 10 л/с. Отстойники задерживают в себе до 60% взвешенных веществ.

Поступление ила через сосуны происходит самотеком за счет разности гидростатического давления. Скорость вращения илососа – 2 об/час. Илосос должен работать непрерывно. Рабочими органами илососа являются 4 сосуна, расположенные так, что при вращении перекрывают всю площадь днища отстойника» [18].

Очистка сточных вод от взвешенных веществ зависит от качества работы вторичных отстойников, то есть чем эффективнее работают отстойники, тем качественнее очистка воды от взвешенных веществ.

«Стоки с отстойников Евт.-1,2,3 через переливное устройство поступают в сливной лоток, из которого по трубопроводу в коллектор очищенных стоков на ультрафиолетовое обеззараживание (УФО) , а активный ил по иловому каналу самотеком поступает в иловую камеру, откуда насосами Н-12,14,15,16 подается как возвратный ил на аэротенок первой ступени» [18].

Эффективность очистки стоков на первой ступени от ХПК, $БПК_{полн}$ достигает 60%.

В каждую секцию аэротенка подается активный ил (в первый коридор).

«Активный ил после вторичных отстойников №1,2 самотеком поступает на 2-ую секцию иловой камеры, откуда насосами Н-10,11 откачивается в аэротенок 1-ой ступени. В иловых камерах установлены приборы ДМ-III (2 шт.), показывающие уровень активного ила в иловых камерах. Избыточный ил насосом Н-17 (Н17А) откачивается на иловые карты. В случае необходимости все аппараты: смеситель, аэротенки первой ступени, вторичные отстойники могут быть освобождены насосом (Н-17, Н-17А) по линии опорожнения» [18].

«Иловая смесь, поступающая из аэротенков во вторичные отстойники, представляет собой многофазную систему, в которой дисперсионной средой служит очищенная вода, а основным компонентом дисперсной фазы является активный ил, сформированный в виде сложной клеточной структуры.

Важнейшим свойством иловой смеси является ее агрегатная неустойчивость - изменение диаметра хлопков активного ила в пределах 20-300 мкм в зависимости от интенсивности турбулентного перемешивания.

Осаждение хлопьев активного ила происходит с образованием видимой границы раздела фаз между осветляемой водой и илом» [15].

При очистке сточных вод на БОС особое внимание уделяется составу очищаемых сточных вод, температуре, содержанию растворенного кислорода, pH, количеству микроорганизмов, а также наличию вредных веществ. Главную роль в аэробной очистке сточных играют бактерии (в активном иле их количество достигает на 1 г сухого вещества 108 1014 клеток), простейшие, водоросли, грибы и другие многоклеточные организмы (черви, личинки насекомых, инфузория – туфелька, коловратка)

При нарушении работы аэротенка и недостаточном количестве кислорода в аэротенке уменьшается количества аэробных простейших, они гибнут, начинают развиваться анаэробные простейших (жгутики, инфузории и другие)

Узел биогенной подпитки входит в состав комплекса биологической очистки сточных вод и предназначен для хранения реагентов, необходимых - для протекания биохимических процессов при биологической очистке сточных вод и подачи их на смешение со сточными водами в камеру К-35.

Раствор реагента (моноаммонийфосфата, суперфосфата или диаммонийфосфата) подается на смешение со сточными водами в камеру К-35 постоянно.

Реагенты доставляются на установку автотранспортом в мешках и складируются в складе хранения реагентов. Для приготовления раствора реагента на установке имеются два затворных и два расходных бака с рабочим объемом 4,5 $м^3$ каждый. В каждый бак для растворения суперфосфата или диаммонийфосфата, или моноаммонийфосфата подается техническая вода, а для перемешивания подается воздух с воздуходувной станции.

При приготовлении раствора реагента затворные баки заливаются водой в количестве 4 $м^3$ каждый.

Суперфосфат (диаммонийфосфат, моноамммонийфосфат) в количестве 200 кг загружается в один из затворных баков Б-1,2 вручную. Такое же количество загружается и во второй затворный бак. Перед засыпкой реагента в затворные баки необходимо открыть вентиль на подаче воздуха в каждый затворный бак. Перемешивание раствора в затворных баках ведут до полного растворения гранул.

После чего подача воздуха в затворные баки прекращается и раствор отстаивается, чтобы все механические примеси и нерастворенные вещества осели на дно затворных баков. Время отстоя 2-2,5 часа. Часть раствора после отстаивания насосом Н-2 перекачивается в один или два расходных бака из расчета 600-700 литров в каждый бак, что равно примерно 20-25 см по высоте затворного бака для получения 1,5% рабочего раствора реагента.

В это же время в расходные баки подается воздух для перемешивания. Остальная часть расходного бака заливается водой и после перемешивания отбирается проба на концентрацию раствора.

Диаммонийфосфат, моноаммонийфосфат растворяется полностью и время отстоя во внимание не берется.

При удовлетворительном анализе рабочий раствор насосом Н-3 подается в камеру смешения со стоками К-35. Перед подачей раствора в камеру К-35 открывают вентиль на линии подачи раствора в колодце ВК-3, находящегося около здания установки.

Если результаты анализа на концентрацию раствора неудовлетворительны, то разбавлением воды или раствора из затворных баков доводят концентрацию до рабочей, то есть 1,5%.

Подачу раствора из расходных баков в камеру смешения К-35 производят из расчетной дозы раствора.

Биологически очищенная сточная вода из вторичных отстойников № 1-3самотеком по коллектору Д=800 мм поступает на установку ультрафиолетового обеззараживания стоков (УФО).

В случае залповых выбросов с установок АО «СНПЗ», происходит вспухание ила, что в свою очередь ведет к некачественной очистке сточных вод. «При эксплуатации вторичных отстойников возможны периоды развития процессов вспухания активного ила, что приводит к залповому увеличению концентрации взвешенных веществ и, как следствие, к увеличению значения $БПК_{полн}$ в очищенной воде» [15].

Основными недостатками существующей технологической схемы установки БОС цеха №19 являются сверхлимитные сбросы при пиковых нагрузках, начисление штрафов за превышение ПДС на сбросы.

Для выполнения действующих норм качества очищенных сточных вод необходимо совершенствование технологий очистки нефтесодержащих сточных вод.

1.2 Анализ сточных вод АО «СНПЗ»

В зависимости от состава сточные воды на АО «СНПЗ» классифицируются на промышленные и хозяйственно-бытовые стоки.

«Особенностью промышленных стоков является наличие в них вредных примесей и органических веществ: фенолов, сернистых соединений, нефтепродуктов и других» [1].

Промышленные стоки, поступающие на очистку, должны соответствовать нормам, указанные в таблице 1.

Таблица 1 – Нормы промышленных стоков, поступающих на установку БОС, цеха №19

Наименование стоков	Показатели качества обязательные для проверки	Норма по разрешению на сброс
Промышленные стоки, поступающие на установку БОС	pH, ед., в пределах	7,0-8,5
	Нефтепродукт, мг/л	15-20
	Сульфиды, сероводород, мг/л	15
	Фенолы, мг/л	10
	ХПК, мгO^2/л, не более	600
	Азот аммонийный, мг/л, не более	30
	$БПК_{полн.}$, мгO^2/л, не более	400
	Температура, ^0C	15-30
	СПАВ, мг/л	15
	Общее солесодержание, мг/л, не более	1000

Производственные/промышленные сточные воды образуются в результате охлаждения или нагревания, добычи сырья, а также являются побочным продуктом различных технологических процессов (таблица 2).

Таблица 2 – Нормы хозяйственно-бытовых стоков АО «СНПЗ»

Наименование стоков	Показатели качества обязательные для проверки	Норма по разрешению на сброс
Хозяйственно-бытовые стоки	pH, ед., в пределах	6,5-8,5
	Нефтепродукт, мг/л	20
	Сульфиды, сероводород, мг/л	отсутствие
	Фенолы, мг/л	отсутствие
	ХПК, мгO^2/л, не более	400
	$БПК_{полн.}$, мгO^2/л, не более	250
	Температура, ^0C	15-30
	Взвешенные вещества, мг/л, не более	60
	СПАВ, мг/л	15

Бытовые сточные воды образуются во время работы санитарных сооружений на территории предприятия. По составу вода, загрязненная физиологическими выделениями людей, различными бытовыми отходами и

поверхностно-активными веществами. Характерной особенностью бытовых сточных вод является постоянство состава и высокая степень загрязненности.

В составе сточных вод АО «СНПЗ» содержатся нефть и нефтепродукты, механические примеси и вещества, образующиеся при переработке (сероводород) и химические остатки (серная кислота и т. д.).

Состав стоков, поступающих на биологические очистные сооружения АО «СНПЗ» представлены в таблице 3.

Таблица 3 - Концентрация загрязнений в производственных сточных водах АО«СНПЗ», поступающих на установку БОС, цеха №19

Показатель загрязнения	Стоки поступающие на очистные сооружения, мг/л	
	Среднее	Максимальное
ХПК, мг/л	294	353
$БПК_5$, $мгО^2$/л	88,8	96,8
$БПК_{полн}$, $мгО^2$/л	120	128
БПК5/ $БПК_{полн}$	0,74	0,75
$БПК_{полн}$/ХПК	0,41	0,36
Фенолы, мг/л	3,42	4,8
Нефтепродукты, мг/л	24,6	29,5
Азот аммонийный, мг/л	23,8	32,5
Азот нитритный, мг/л	-	-
Азот нитратный, мг/л	-	-
Взвешенные вещества	24,9	27
$БПК_{полн}$/Азот	5	3,9
Фосфор фосфатов, мг/л	0,34	1,3
Сульфиды, мг/л	4,2	5,1
СПАВ анионоактивные, мг/л	0,76	0,79

Концентрация загрязнения в сточных водах сильно варьируется. Эти стоки имеют биохимическую потребность в кислороде (БПК) 2000 мг/л или выше. Во время обезвоживания и обессоливания может возникнуть сильное загрязнение воды, особенно при использовании водорастворимых

деэмульгаторов. Реагенты способствуют образованию масляных эмульсий в сточных водах, которые невозможно разрушить на существующих очистных сооружениях.

Производственный контроль качества сточной воды, отводимой после БОС в Саратовское водохранилище р. Волги представлен в таблице 4.

Таблица 4 – Качество сточной воды, отводимой после БОС в Саратовское водохранилище р. Волги

Показатель загрязнения	Качество сточной воды после БОС		
	Факт	Разрешение на сброс АО «СНПЗ»	Норматив ПДК очищенной сточной воды, поступающей в водоем рыбохозяйственного назначения
ХПК, мг/л	65,45	-	30
$БПК_5$, мг/л	9,15	-	-
$БПК_{полн}$, мг$О^2$/л	17,74	6	3
Фенолы, мг/л	0,01	0,01	0,001
Нефтепродукты, мг/л	1,04	0,5	0,05
Азот аммонийный, мг/л	1,04	0,6	0,4
Азот нитритный, мг/л	0,018	0,02	0,02
Азот нитратный, мг/л	5,59	9,1	9,1
Взвешенные вещества	4,99	5	10
Фосфор фосфатов, мг/л	0,25	0,4	0
Сульфиды, мг/л	0	0	0
СПАВ анионоактивные, мг/л	0,146	0,26	0,5

По протоколам наблюдения наблюдается повышение предельно допустимой концентрации по $БПК_{полн}$, азоту аммонийному, нефтепродуктам, а взвешенные вещества находятся на пределе допустимой нормы.

Даже в условиях квалифицированной эксплуатации очищенные сточные воды не удовлетворяют современным требованиям, которые основаны на ПДК рыбохозяйственных водоемов, поэтому целесообразно повысить

эффективность очистки сточных вод.

При недостаточной очистке сточных вод, загрязняющие вещества, попадающие в открытые природные водоемы, могут изменять физические свойства ОС (нарушение исходной прозрачности и цвета, появление неприятных запахов и изменение вкуса воды). Изменения химического состава, особенно наличие загрязняющих веществ, появление плавающих веществ на поверхности воды и отложений на дне, уменьшение растворенного кислорода в воде за счет его расхода в результате окисления органических загрязнителей, попадающих в водоем, появление патогенных бактерий.

От нефтяных загрязнений происходит и заболачивания водных объектов. Заболачивание отчетливо наблюдается за последние 10-20 лет в Саратовском водохранилище р. Волги.

Загрязнение поверхностных вод от деятельности нефтеперерабатывающей отрасли, является насущной проблемой. В результате загрязненная вода приобретает характерный вкус и запах, замедляются процессы естественного очищения воды.

Вывод по разделу

В первом разделе проанализирована действующая схема установки БОС цеха №19, рассмотрена классификация сточных вод на предприятии, произведен качественный и количественный анализ сточной воды, выявлены приоритетные загрязнители.

2 Обоснование выбора технологии мембранного биореактора для очистки производственных стоков АО «СНПЗ

2.1 Основные характеристики МБР

Экологическое законодательство предусматривает строгие нормативы к качеству сточных вод, попадающих в природные экосистемы. Биологическая очистка сточных вод на АО «СНПЗ» морально устарела.

Перспективным техническим решением для биологической очистки сточных вод АО «СНПЗ» является технология мембранного биореактора (МБР), объединяющая преимущества биологического и мембранного процессов. «Сточная вода, прошедшая тщательную механическую и физико-химическую очистку, поступает в биореактор, который представляет собой аэротенк с погружным или вынесенным мембранным блоком. Процесс илоразделения осуществляется с использованием микро- или ультрафильтрационных мембран. Пермеат отводится, активный ил возвращается в аэротенк. Мембраны, имеющие размер пор порядка 0,04-0,5 мкм, являются абсолютным физическим барьером для активного ила. Это позволяет увеличить концентрацию ила в аэротенках в 2-3 раза, соответственно повысить окислительную мощность биореактора, а также отказаться от вторичных отстойников и механических фильтров доочистки, так как пермеат практически не содержит взвешенных веществ. Поскольку размер пор мембран меньше размера бактерий, происходит физическая дезинфекция. Для поддержания постоянной проницаемости мембран МБР оборудуются системами аэрации мембранных блоков, их обратной промывки и химической очистки. Мембранный биореактор может быть использован в комбинации с различными технологическими схемами биологической очистки сточных вод. Поскольку в МБР взвешенные вещества не теряются на ступени разделения фаз, появляется возможность полного разобщения

времени пребывания воды в реакторе и времени пребывания твердой фазы (биомассы ила и взвешенных веществ исходной сточной воды), возможность раздельного управления возрастом активного ила и гидравлическим временем пребывания. Удержание взвесей исходной воды в биореакторе позволяет продлить контакт органических загрязнений, в том числе и трудноокисляемых, с микроорганизмами до тех пор, пока они полностью не подвергнутся биологической деструкции. В традиционных системах эти вещества вымываются из биореактора вместе с частью активного ила» [19].

«Главной движущей силой для применения МБР являются высокие требования к качеству очищенных сточных вод.

Мембранный биореактор комбинирует различные биохимические и мембранные процессов, включает процессы микрофильтрации и ультрафильтрации с аэробной биологической очисткой сточных вод» [19].

Мембранный биореактор - наисовременнейшее оборудование. «Мембранный модуль используется для разделения иловой смеси и представляет собой альтернативу широко применяемому методу осаждения активного ила во вторичных отстойниках (традиционная биологическая очистка в аэротенках).

Эффективность удаления бактерий в МБР составляет 99,999%, вирусов – 99,9%. Непосредственно после МБР очищенная вода может быть сразу направлена на повторное использования для непитьевых целей или в замкнутое водоснабжение предприятия» [17].

2.2 Классификация мембранных биореакторов

Выделяют модули с трубчатыми и плоскими и половолоконными мембранами, погружными и напорными модулями, с ультрафильтрационными и микрофильтрационными мембранами, с металлическими, полимерными и керамическими мембранами.

Применяемые в МБР мембраны различают по их геометрии: трубчатые, плоские и половолоконные.

«Модули с трубчатыми мембранами используются при повышенной концентрации твердой фазы в очищаемой жидкости, высокая скоростью потока 4 м/сек. Такие мембраны предупреждают отложения на поверхности мембран, но высоко у них энергопотребление» [2].

«Наибольшее распространение получили половолоконные и плоские мембраны. Модули из половолоконных мембран имеют большую удельную поверхность (300-600 $м^2/м^3$) по сравнению с плоскими (50-150 $м^2/м^3$). При этом удельная проницаемость половолоконных мембран из ПВДФ, определенная при температуре 20-25 °С, несколько меньше, чем плоских мембран из аналогичного материала, обычно 10-30 $л/(м^2ч)$ против 15-30 $л/(м^2ч)$. Половолоконные мембраны характеризуются более низкой стоимостью, меньшей склонностью к загрязнению и устойчивостью к обратным промывкам. Информация об использовании плоских мембран в нефтеперерабатывающей области отсутствует» [20].

По расположению выделяют выносные и погружные мембранные модули. Сравнение МБР с выносными и погружными мембранными модулями представлены в таблице 5.

Таблица 5 - Сравнение МБР с выносными и погружными мембранными модулями

Параметр	Выносные модули	Погружные модули
Возможность модернизации	Низкая	Высокая
Удельная производительность	Высокая (40-100 $л/м^2ч$)	Низкая (10-30 $л/м^2ч$)
Методы снижения загрязнения мембран	-Поперечный поток -Продувка воздухом -Обратная промывка -Химическая очистка	-Перемешивание воздухом -Обратная промывка -Химическая очистка
Плотность упаковки мембран	Средняя (100-350 $м^2/м^3$)	Высокая (до 600 $м^2/м^3$)
Энергопотребление (создание перепада давления на мембранах)	Высокое 0,3-0,5 кВт×час/$м^3$ и более	Низкое 0,2-0,4 кВт×час/$м^3$

Продолжение таблицы 5

Параметр	Выносные модули	Погружные модули
Обслуживание	Более трудоемкое	Менее трудоемкое
Конструкция	Сложная	Простая

Техническое обслуживание, замена элементов и очистка на месте проще выполняется для погружной системы, вследствие простого доступа к мембранам.

По размеру пор выделяют микро- и ультра-фильтрационные мембраны, данные представлены в таблица 6.

Таблица 6 – Размеры пор мембран

Вид мембран	Размер пор, мкм
Микрофильтрационные	0,1- 0,4
Ультрафильтрационные	0,01-0,04

«По направлению потока мембранные блоки можно разделить на установки с фильтрованием изнутри наружу и снаружи во внутрь. Фильтрование изнутри наружу применяется в напорных МБР с вынесенным мембранным блоком. Типичные значения удельной проницаемости при 20 °С для мембран с фильтрованием изнутри наружу составляет 20-80 л/(ч×м^2), а для мембран с фильтрованием снаружи во внутрь - 8-30 л/(ч×м^2). Диапазоны трансмембранных давлений составляют от 20 до 500 кПа для мембран с фильтрованием изнутри наружу и от 10 до 80 кПа для мембран с фильтрацией снаружи вовнутрь. Несмотря на меньшую проницаемость мембран с фильтрованием снаружи во внутрь, они нашли гораздо большее применение из-за упрощения мер, направленных на предотвращение быстрого снижения производительности мембран» [20].

«По материалу мембраны делятся на полимерные - из полисульфона, полиакрилонитрила, полиэтиленсульфона, поливинилиденфторида (ПВДФ),

политетрафторэтилена, полиэтилена, поливинилхлорида и другие; металлические и керамические. Наибольшее применение в настоящее время нашли полимерные мембраны, имеющие значительно меньшую стоимость. Некоторые марки половолоконных мембран изготавливают армированными - на прочную подложку наносится тончайший разделительный слой» [23].

2.3 Патентный поиск технологии размещения мембранного биореактора

Для выбора наиболее подходящей технологии размещения мембранного биореактора для биологической очистки сточных вод нефтеперерабатывающей промышленности был проведен патентный поиск.

Объектом исследования является установка для биологической очистки промышленных сточных вод нефтеперерабатывающего производства с технологией мембранного биореактора, с целью повышения качества очистки сточных вод, в том числе для удаления нефтепродуктов, азота аммонийного, $БПК_{полн}$.

Данная тематика классифицируется согласно международной патентной классификации, такими индексами: C02F 9/14, C02F 9/02, C02F 3/30, C02F 1/32, B01D 36/00, C02F 101/16, C02F 101/30, B01D 21/08, C02F 3/22, B01D 21/34, B01F 3/00.

В таблице 7 представлены результаты патентного поиска технологии биологической очистки сточных вод нефтеперерабатывающей промышленности.

Таблица 7 – Патентный поиск технологии размещения мембранного биореактора для биологической очистки сточных вод нефтеперерабатывающей промышленности

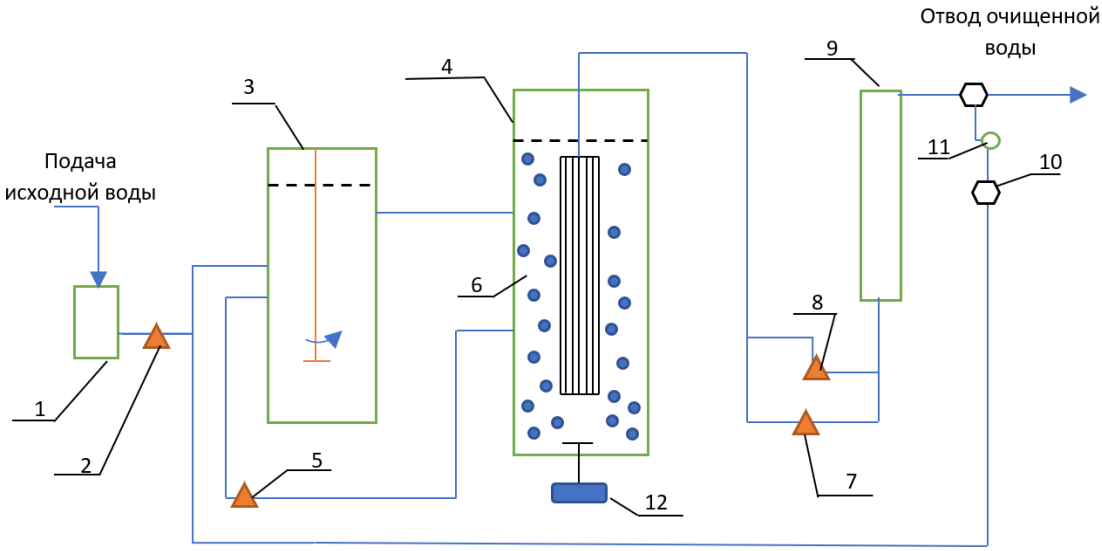
Номер документа	Дата публикации	Название	Автор	Характеристика	Недостатки
RU2547734C2	04.11.2015	Способ очистки хозяйственно-бытовых и промышленных сточных вод	Степанов С.В Степанов А.С.	«Изобретение относится к очистке хозяйственно-бытовых и промышленных сточных вод с расходом сточных вод 30-100000 м3/сутки. Биологическая очистка, включающая в себя денитрификацию в аноксидной зоне и аэробную очистку в емкостях, разделенных перегородкой, с использованием фильтрующих мембранных модулей, состоящих из половолоконных полимерных элементов, с помощью погружных мембранных кассет из поливинилиденфторидов с мембранными модулями осуществляют разделение очищенной воды и активного ила. Отделение пермеата осуществляют действием слабого вакуума. Пермеат подают в резервуар чистой воды и далее самотеком на установку ультрафиолетового обеззараживания. Обеззараженную воду отводят в водный объект. Изобретение позволяет улучшить качество очищенных стоков и обеспечить релаксацию используемых устройств» [8].	-
RU141341U1	27.05.2014	Установка для биологической очистки сточных вод	Петров С.В. Петров Д.С. Волков М.В Макаров В.Л.	Предлагается установка для биологической обработки сточных вод с помощью активного ила, содержащая последовательно связанные блоки денитрификации, блок нитрификации и блок мембранной очистки, блок дегазации активного ила под вакуумом на основе установки «Аэроклин».	Увеличение строительной стоимости комплекса сооружений за счет устройства блока дегазации.

Продолжение таблицы 7

Номер документа	Дата публикации	Название	Автор	Характеристика	Недостатки
RU196902U1	19.03.2020	Установка для глубокой биологической очистки сточных вод	Петров С.В.	Установка для очистки сточных вод, включающая мембранный биореактор, содержащий размещенные в его корпусе блоки активного ила и обработанной воды, разделенные между собой половолоконной мембраной и плазменный реактор.	Недостаточно высокое качество очистки, сложная и высокая по стоимости система управления, усложненная конструкция самой установки.
RU2547498C1	10.04.2015	Физико-химический мембранный реактор	Ромашко А.В.	«Устройство очистки сточных вод, содержащее флотатор и биореактор, состоящий из двух, сообщенных между собой секций, где первая, считая по ходу сточных вод, секция биологической очистки сточных вод, а вторая - секция фильтрации сточных вод с блоком мембран» [9]	Отсутствие возможности анаэробной и аноксидной обработки, вследствие чего невозможно достичь глубокой очистки от азота и фосфора, отсутствует анаэробная обработка, сопутствующая, в частности, интенсивному вытеснению фосфора из активного ила.

В результате патентного поиска была выбрана технология под номером RU2547734C2, так как данное изобретение можно внедрить в существующую технологическую схему установки БОС, цеха №19. Данная технология позволит осуществить глубокую очистку сточных вод АО «СНПЗ» без включения в существующую схему дополнительных блоков, повысить качество сточных вод, которые будут удовлетворять нормативу ПДК очищенной сточной воды, поступающей в водоем рыбохозяйственного назначения по всем загрязняющим веществам, что не может дать традиционная существующая схема «аэротенк-вторичный отстойник».

Схема мембранного реактора представлена на рисунке 3.



1 - бак исходной сточной воды; 2 - насос подачи сточной воды на очистку; 3 - аноксидная зона (денитрификатор); 4 - аэробная зона; 5 - насос циркуляции иловой смеси; 6 - мембранный модуль; 7 - насос пермеата; 8 - насос обратной промывки; 9 - резервуар очищенной воды; 10 - датчик уровня; 11-электромагнитный клапан; 12 – компрессор

Рисунок 3 – Схема МБР с аноксидной и аэробной зонами

«У мембранных биореакторов высокий уровень очистки, эти воды возможно сбрасывать в естественные водоемы или использовать в системе орошения» [17]. Примером вышеуказанного может служить полив зеленых насаждений на территории АО «СНПЗ».

«Мембранные биореакторы имеют компактный размер, их легко можно применять при модернизации старых очистных сооружений» [19]. Благодаря мембраной фильтрации исключается вынос твердых веществ, болезнетворных микроорганизмов, вирусов, активного ила в очищенные воды.

«Известно, что для традиционных технологий биологической очистки сточных вод «аэротенк - вторичный отстойник» колебания нагрузки являются основной причиной нарушения процессов нитри-денитрификации. Мембранные биореакторы устойчивы к колебаниям нагрузки по органическим соединениям, взвешенным веществам, соединениям азота, а также специфическим веществам, что объясняется возможностью работы с высокими дозами активного ила. В биореакторе при резком увеличении нагрузки по органическим загрязнениям и взвешенным веществам повышенный прирост активного ила не влечет за собой необходимости увеличения расхода избыточного активного ила. Следовательно, в мембранных биореакторах отсутствует вымывание из системы нитрифицирующих микроорганизмов, поэтому в отличие от традиционных технологий, нарушения процесса нитрификации не происходит» [22].

«Раздельное управление возрастом ила и гидравлическим временем пребывания сточных вод в МБР дает дополнительные возможности по управлению процессом нитрификации.

Как особенность работы МБР можно отметить более глубокое удаление соединений азота по сравнению с традиционными аэротенками вследствие автоселекции медленнорастущих микроорганизмов, в т. ч. нитрификаторов, благодаря отсутствию выноса активного ила через мембраны. Повышению эффективности нитри-денитрификации также способствует возможность раздельного управления возрастом ила и продолжительностью пребывания сточных вод в биореакторе, позволяющая работать при более высоком возрасте ила» [20].

2.3 Подбор мембранного биореактора для АО «СНПЗ»

«Половолоконные мембраны характеризуются более низкой стоимостью, меньшей склонностью к загрязнению и устойчивостью к обратным промывкам.

Среди полимерных мембран, наилучшими являются мембраны из ПВДФ. Они имеют больший расчетный срок эксплуатации до 15 лет против 3-5 лет для мембран из других материалов.

Удельная проницаемость мембран из ПВДФ также выше. Так, для армированных половолоконных мембран она составляет 15-30 л/(ч×м^2) против 8-20 л/(ч×м^2) для половолоконных мембран из других полимеров» [20].

В таблице 5 представлено сравнение мембранного биореактора по типу размещения мембран, можно сделать вывод, что погружные мембраны имеют ряд преимуществ, в частности меньшее энергопотребление на создание перепада давления на мембранах, менее трудоемкое обслуживание, а также наименьшую стоимость.

В связи с вышеизложенным, а также с учетом данных патентного поиска, принято решение по внедрению погружных половолоконных ультрафильтрационных мембранных модулей, мембраны которых выполнены из поливинилиденфторида. Для внедрения мембранной технологии на АО «СНПЗ» требуется провести анализ рынка производителей мембранных модулей. В таблице 8 представлены некоторые производители мембранных модулей с вышеуказанными характеристики.

Таблица 8- Производители мембранных модулей

Компания производитель	Страна производства	МБР-продукция
ООО «Фазеркрафт»	Россия	УФ-4П-300-ПВДФ
Kubota	Япония	EK 300 DD
A3 water solutions GmbH	Германия	M20-002-MM-3-1-3-001
Toray Industries Inc.	Япония	TMR140-200D

Основными критериями при выборе мембранного биореактора является наибольшая удельная производительность, гарантийный срок службы и наименьшая стоимость.

Сравнение технические характеристики вышеуказанных мембранных модулей представлены в таблице 9.

Таблица 9 – Технические характеристики мембранных модулей

Технические параметры	УФ-4П-300-ПВДФ	EK 300 DD	M20-002-MM-3-1-3-001	TMR140-200D
Материал	ПВДФ	ПВДФ	ПВДФ	ПВДФ
Размер пор, мкм	0,04	0,4	0,05	0,08
Тип мембраны	Полые волокна	Полые волокна	Полые волокна	Полые волокна
Способ использования	Погружной	Погружной	Погружной	Погружной
Удельная производительность мембраны, л/м^2×час	40-70	16-30	14-50	30
Габариты(Д×Ш×В), мм	2112×1745×2536	2800×620×3532	2459×722×3216	1620×810×4160
Гарантийный срок службы, лет	15	10	14	15
Стоимость ед., руб	16 200	19 560	18 530	17 700

«Эффективность процесса мембранного разделения зависит от свойств применяемых мембран. Они должны обладать высокой разделяющей способностью (селективностью), большой удельной производительностью (проницаемостью), устойчивостью к среде, неизменностью характеристик при эксплуатации, механической прочностью» [4].

Истинная селективность мембран определяется по формуле 1.

$$\varphi = (1 - \frac{C}{C_0}) \cdot 100 \qquad (1)$$

где C_0-концентрация загрязняющего вещества в исходном стоке, мг/л

С- концентрация загрязняющего вещества в пермеате, мг/л

Найдем истинную селективность мембран для приоритетных загрязнителей, подставив известные значения в формулу 1.

$$\varphi_{\text{нефт}} = \left(1 - \frac{0{,}05}{20}\right) \cdot 100 = 99{,}75\ \%$$

$$\varphi_{\text{азотам}} = \left(1 - \frac{0{,}4}{30}\right) \cdot 100 = 98{,}67\ \%$$

$$\varphi_{\text{БПК}} = \left(1 - \frac{3}{147}\right) \cdot 100 = 97{,}96\ \%$$

Селективность мембранных модулей представлены в таблице 10.

Таблица 10 – Селективность мембранных модулей

Загрязняющее вещество	Селективность, %			
	УФ-4П-300-ПВДФ	EK 300 DD	M20-002-MM-3-1-3-001	TMR140-200D
Нефтепродукт	99,99	98,5	99,9	98,8
Азот аммонийный	99,9	97,3	99,1	98,9
$БПК_{полн}$	98,3	97,1	98,3	96,8
ХПК	100	99,1	99,9	99,3
Фосфор фосфатов	60	45,2	59,9	54,3
Фенолы	99,9	99,3	99,8	99,5
Взвешенные вещества	100	98,2	99,8	99,1
Сульфиды	99,9	98,1	99,9	98,7
Спав	75,1	65,2	70,5	68,2

Выбранный метод модернизации – отечественный мембранный модуль УФ-4П-300-ПВДФ, так как он имеет наибольшую удельную производительность, больший гарантийный срок и наименьшую стоимость. Селективность данного мембранного модуля удовлетворяет расчетному значению.

«В настоящее время половолоконные модули производства ООО«Фазеркрафт» успешно используются в различных технологических

процессах, таких как получение питьевой воды, очистка сточных вод и промышленная биотехнология» [3].

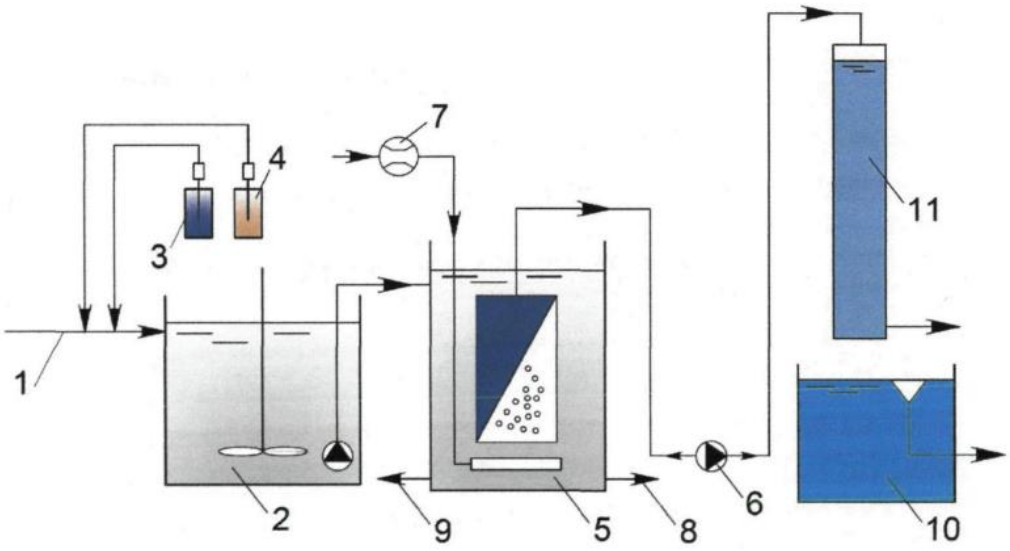
МБР дает возможность повторно использовать часть очищенной воды (возвращать до 60% очищенных стоков в производство), тем самым снижая размер водозабора).

Внедрение мембранного биореактора на базе модуля УФ-4П-300-ПВДФ в существующую очистку сточных вод, позволит решить одновременно несколько проблем: сократить площади БОС в 4 раза (отсутствие вторичных отстойников), минимизировать расходы на электроэнергию, нет необходимости закупать химические реагенты, сократить влияние вредных факторов на окружающую среду и персонал БОС.

«В основу действия биореактора лежит синтез биотехнологий и технологий разделения водных суспензий на ультрафильтрационные полимерные мембраны.

Мембранный биореактор включает аэротенк и мембранный модуль (половолоконные ультрафильтрационные мембраны). Сточные воды поступают в аэротенк, при этом находящаяся в аэротенке иловая смесь проходит через мембранный модуль» [25].

Схема мембранного реактора на базе модулей УФ-4П-300-ПВДФ представлена на рисунке 4.



1-сточные воды после биологической очистки; 2 - камера хлопьеобразования; 3 - дозатор соды; 4 - дозатор коагулянта; 5 - мембранный бак; 6 - реверсивный насос; 7 - воздуходувка; 8 - сброс осадка и части воды; 9 - опорожнение; 10 - бак обратной промывки; 11 - сорбционная колонна

Рисунок 4-Схема мембранного реактора на базе модулей УФ-4П-300-ПВДФ

«Каждый пучок состоит из 100–1000 мембранных волокон и оборудован общим патрубком отвода фильтрата. Физический барьер для проникновения организмов активного ила - малый размер пор (0,4 мкм), что позволяет полностью отделить активный ил от сточной воды и снизить концентрацию взвешенных веществ в очищенной воде до 1 мг/л и менее. Фильтрация происходит под действием вакуума, создаваемого на внутренней поверхности мембранного волокна самовсасывающим насосом фильтрации. Для организации фильтрации между внутренней полостью мембран и пространством мембранного блока создается разность давлений (0,01~0,06 МПа). Смесь сточных вод и активного ила фильтруется через поверхность мембран снаружи вовнутрь. Из -за отделения твердых и коллоидных частиц на половолоконных мембранах концентрация активного ила в блоке мембранного биоректора и в аэротенке повышается, происходит глубокая биологическая очистка стоков. Мембранная очистка позволяет снизить объема аэротенка в 2-3 раза» [19].

Мембранную структуру можно разделить на три главные части: мембрана, армирующее волокно, полость.

«Очищенная вода поступает по напорным трубопроводам на обеззараживание, а активный ил остается в мембранном резервуаре и поддерживается во взвешенном состоянии с помощью системы аэрации.

В зависимости от требуемой производительности мембранные модули объединяются в мембранный блок. Число мембранных модулей в блоке может быть увеличено при необходимости» [27].

«Микроорганизмы активного ила не выносятся из системы мембранного реактора, поэтому биореактор работает в условиях высокой концентрации биомассы. Так как происходит постоянная циркуляция воды, то механическое воздействие на оболочки бактерий возрастает. Соответственно потребляемая бактериями энергия используется не для размножения (как в классических биотехнологиях), а расходуется для поддержания жизнедеятельности и снижению прироста избыточной активной биомассы» [24].

2.4 Описание технологического процесса после модернизации БОС

Предложенная система погружного биореактора с ультрафильтрационными мембранами УФ-4П-300-ПВДФ будет работать в условиях действующей установки БОС АО «СНПЗ».

Для биологической очистки будут использоваться существующие аэротенки II ступени.

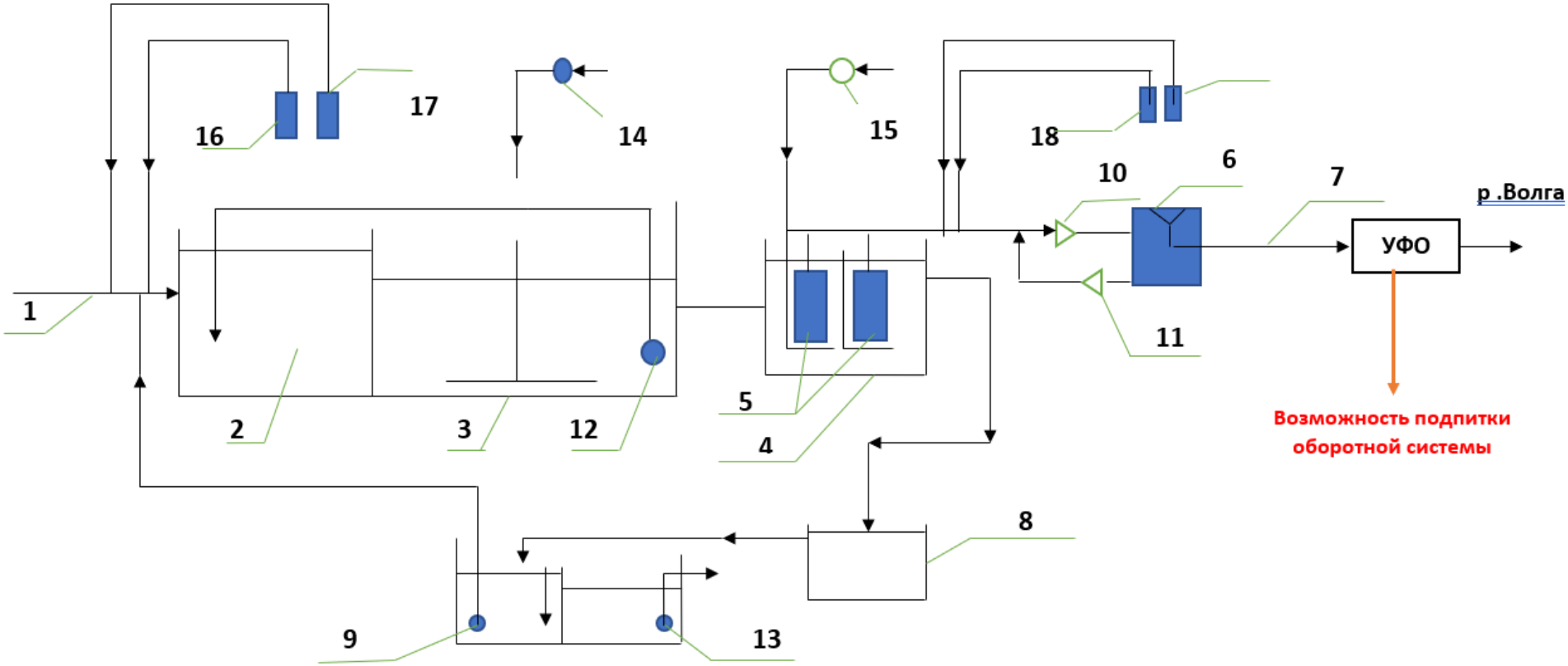
«Биологическая очистка включающая в себя денитрификацию в аноксидной зоне и аэробную очистку в емкостях, разделенных перегородкой, с использованием фильтрующих мембранных модулей, состоящих из половолоконных полимерных элементов, помощью погружных мембранных кассет с мембранными модулями осуществляют разделение очищенной воды и активного ила (использование мембран из половолоконных

поливинилиденфтороидных составов). Отделение пермеата осуществляют действием слабого вакуума. Пермеат подают в резервуар чистой воды и далее самотеком на установку ультрафиолетового обеззараживания. Обеззараженную воду отводят в водный объект» [8].

Ключевым компонентом блока очистки стоков служат половолоконные мембраны, имеющие лучшие характеристики по сроку эксплуатации и рабочим параметрам в агрессивной, насыщенной механическими примесями среде биореактора. «Отдельные полые волокна входят в состав мембранных модулей, которые в свою очередь образуют мембранные кассеты, погруженные непосредственно в биореактор» [19].

«Ультрафильтрационные мембраны работают в разряженном вакууме, втягивая чистую воду внутрь волокна (от периферии к середине), и оставляя хлопья ила в мембранном резервуаре» [24].

На рисунке 5 представлена принципиальная схема очистки сточных вод с помощью мембранного биореактора.



1 - сточные воды после физико-химической очистки; 2 - аноксидная зона; 3 - аэробная зона; 4 - мембранный резервуар; 5 - мембранные кассеты; 6 - бак обратной промывки; 7 - очищенные сточные воды; 8 - деаэратор; 9 - насосная станция внешней циркуляции активного ила; 10 - насос пермеата; 11 - насос обратной промывки; 12 - насос внутренней циркуляции иловой смеси; 13 - насос избыточного ила и пены; 14 - воздуходувка биореактора; 15 - воздуходувка мембранного блока; 16-19 - системы дозирования фосфорной кислоты, этанола (при необходимости), лимонной кислоты и гипохлорита натрия

Рисунок 5 – Принципиальная схема сооружений биологической очистки сточных вод после модернизации

«Каждая кассета снабжена коллектором сбора фильтрата, присоединенным к всасывающей стороне центробежного насоса, который создает разрежение для «всасывания» очищенных стоков через микроскопические поры волокон в направлении от периферии к центру. Такой метод очистки до минимума сокращает энергопотребление и не дает частицам засорять и забивать внутреннюю полость волокон мембран.

Направление пермеата от периферии к центру также облегчает промывку и обслуживание мембран, позволяет непрерывной струе крупных пузырьков, поднимаясь вертикально по всей длине мембраны, счищать отфильтрованные взвешенные вещества с ее поверхности. Периодически поток фильтрата автоматически меняет направление на обратное для промывки мембран от скопления твердых веществ в их порах. По мере необходимости проницаемость мембран восстанавливается до оптимального уровня путем профилактических и регенерирующих очисток внутри мембранного бака» [17].

Для восстановления проницаемости мембран при эксплуатации МБР используют обработку гипохлоритом натрия (концентрация 0,2-1%) или лимонной кислотой (0,2-0,3%). Периодичность процедуры - 1 раз в несколько месяцев.

«В качестве промывочных растворов применяют:

а) 2-3% лимонная кислота + NaOH при pH = 7 - 8;

б) 1% раствор гексаметафосфата натрия (полифосфаты, особенно часто гексаметафосфат натрия, используют обычно для умягчения воды и предотвращения образования осадков на мембране. Но иногда и в качестве промывочных растворов для растворения осадков CaSO4 и даже CaCO3).

При этом происходит следующая реакция:

$Na_2[Na_4(PO_3)6] + CaSO_4\ Na_2[\ (Na_2Ca\ (PO_3)6] + Na_2SO_4$

$(CaCO_3)\ (Na_2CO_3)$» [8].

В качестве дополнения к вышеуказанным реагентам можно добавить использование соляной кислоты, едкого натра и других веществ из группы детергентов или комплексообразователей.

Для того , что бы осуществить промывку напорного модуля используют технологию циркуляции раствора, который подается насосом из специальной емкости. В этом случаем погружное оборудование опускается целиком. В целом , время промывки составляет 2-3 часа.

При особо сильных загрязнениях и малой эффективности методов, указанных выше, мембраны извлекаются и промываются струей воды, которая в конечном счете удалит отложения с загрязненной поверхности.

Производственные сточные воды подвергаются биологической очистке по технологии с мембранными биореакторами до показателей, позволяющих производить сброс очищенных стоков после их обеззараживания на действующей установке в рыбохозяйственный водоем – Саратовское водохранилище р. Волги.

«Для прокачки воды через мембраны требуется один насос пермеата (фильтрата) на линию. Очищенная вода пермеатными насосами подается в резервуар обратной промывки и далее самотеком – на установку ультрафиолетового обеззараживания стоков (УФО). Циркулирующий активный ил из мембранных резервуаров по лотку поступает в блок биологической очистки» [31].

Для обратной промывки мембран используются отдельные насосы, рабочий и резервный. В обычном режиме обратная промывка чередуется с режимом разгрузки – прекращение отбора пермеата без включения насоса обратной промывки. До тех пор, пока конкретные рабочие условия не потребуют выполнения обратной промывки, режим разгрузки помогает удлинять периоды между обратными промывками и снижает соответствующие энергозатраты. Насосы пермеата и обратной промывки подбираются для обеспечения оптимального КПД в пределах их проектных

параметров. Насосы пермеата и обратной промывки установлены в технологическом здании мембранного блока.

«В составе мембранного блока проектируется воздуходувная станция, которая состоит из группы воздуходувок (мембранные воздуходувки), которые подают воздух, необходимый для очистки поверхности мембран и завершения процессов биологического окисления загрязнений» [25].

«Воздушная очистка и обратная промывка (рисунок 6) - способы постоянного поддержания проницаемости мембран. Наряду с ними предусмотрена профилактическая очистка, представляющая собой последовательность обратных промывок хлорсодержащим или кислотным раствором. Профилактическая очистка также проводится автоматически в соответствии с установленным графиком. Частота профилактических очисток зависит от специфики объекта и качества поступающих стоков. Обычно профилактическая очистка проводится один раз в 1-2 недели» [5].

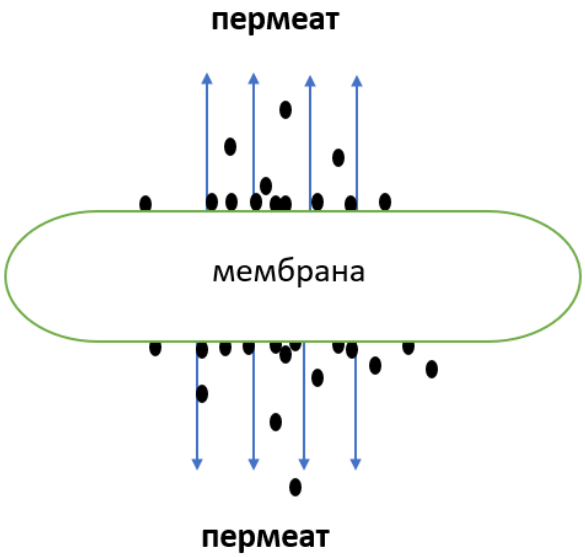


Рисунок 6 – Принцип обратной промывки

«С течением времени происходит забивание мембран в результате накопления органических веществ или кристаллизации солей в порах

мембранного волокна. В подобных случаях может потребоваться проведение регенеративной очистки мембран для восстановления их проницаемости. Частота восстановительных очисток зависит от специфики объекта, качества поступающих стоков и рабочего цикла установки. Обычно восстановительная очистка проводится один раз в 6 месяцев и заключается в замачивании мембран в очищающем растворе на ночь» [7].

Восстановительная очистка представляет собой химический процесс, который проводится оператором на месте с применением гипохлорита натрия и/или лимонной кислоты (при необходимости). Гипохлорит натрия используется для удаления органических загрязнений путем окисления, а кислотная очистка удаляет неорганические осадки» [11].

Качество очищенных сточных вод путем данной технологии дает возможность использовать их в качестве подпитки оборотной системы. На данный момент подпитка оборотной системы АО «СНПЗ» осуществляется путем водозабора (цеха № 10) с р. Волги и составляет 250 $м^3$/час (ориентировочно 186 000 $м^3$/месяц). Таким образом данная технология позволит не только повысить качество очистки стоков до норматива ПДК сточных вод, сбрасываемых в водоем рыбохозяйственного назначения, но а так же сократить объём забора воды с р. Волги до 2 232 000 $м^3$/год (объем водозабора за 2021 год составил 8 232 035,8 $м^3$ с учетом предоставления услуг по водоснабжению ПАО «Т Плюс» (ТЭЦ) и других организаций находящееся в пределах промышленной зоны).

Вывод по разделу.

В разделе описан принцип работы мембранного реактора, дана классификация мембран по типу размещения, по геометрии, по размеру пор, по изготовленному материалу, проведен анализ моделей мембран по лучшим параметрам, проведен патентный поиск, подобран оптимальный вариант для АО «СНПЗ», а также представлена технологическая схема биологической очистки сточной воды после модернизации.

3 Расчетная часть

3.1 Расчет размера вреда, причиненного водным объектам

Рассчитаем размер вреда, причиненного водным объектам вследствие нарушения водного законодательства.

Масса вредных веществ определяется по формуле 2

$$M_i = Q\left(C_{\text{ф}} - \text{С}_{\text{д}}\right)T \cdot 10^{-6} \qquad (2)$$

где Q = 27700 м^3/ч;

$C_ф$ - за период сброса средняя фактическая концентрация вредных (загрязняющих) веществ в сточных водах составила:

- по азоту аммонийному 1,04 мг/дм^3, что превышает допустимую концентрацию в 1,7 раза;
- по $БПК_{полн}$ 17,74 мг/дм^3, что превышает допустимую концентрацию в 2,96 раз;
- по нефтепродуктам 1,04 мг/дм^3, что превышает допустимую концентрацию в 2,08 раз;

$C_д$ - допустимая концентрация вредного (загрязняющего) вещества в соответствии с НДС (ПДС) равняется фоновой и составляет:

- по азоту аммонийному 0,6 мг/дм^3,
- по $БПК_{полн}$ 6 мг/дм^3,
- по нефтепродуктам 0,5 мг/дм^3.

T - время отведения сточных вод в Саратовское водохранилище р. Волги, 365 дней.

Найдем массу сброшенных вредных (загрязняющих) веществ, подставив полученные известные данные в формулу 1.

$$M_{\text{азотамм}} = 27700 \times (1{,}04 - 0{,}6) \cdot 365 \cdot 10^{-6} = 4{,}45 \text{ т/год.}$$

$$M_{\text{нефтепрод}} = 27700 \times (1{,}04 - 0{,}5) \cdot 365 \cdot 10^{-6} = 5{,}46 \text{ т/год.}$$

$$M_{\text{БПК}} = 27700 \times (17{,}74 - 6) \cdot 365 \cdot 10^{-6} = 118{,}7 \text{ т/год.}$$

Размер вреда определяется по формуле 3.

$$\text{У} = K\text{вг} \cdot \text{Кв} \cdot \sum ni = 1\, Hi \cdot Mi \cdot K\text{ин} \qquad (3)$$

где $K_{вг}$ - коэффициент, учитывающий природно-климатические условия, равный 1,14;

$K_в$ - коэффициент, учитывающий экологические факторы (состояние водных объектов), для р. Волга принято 1,41;

H_i - таксы для исчисления размера вреда от сброса i-го вредного (загрязняющего) вещества в водные объекты;

M_i - масса сброшенного i-го вредного (загрязняющего) вещества, т/год;

$K_{ин}$ - коэффициент, учитывающий интенсивность негативного воздействия вредных (загрязняющих) веществ на водный объект.

Согласно методике исчисления размера вреда, причиненного водным объектам вследствие нарушения водного законодательства коэффициент интенсивности и таксы для исчисления размера вреда от сброса ЗВ, данные представлены в таблице 11.

Таблица 11 - Данные для расчета размера вреда причиненного водным объектам

Коэффициенты	Вредные вещества		
	$БПК_{полн}$	Нефтепродукты	Азот аммонийный
$К_{ин}$	1	1	1
$Н_i$,тыс. руб/т	170	280	280

Отсюда размер вреда по сброшенным вредным (загрязняющим) веществам составляет:

$$У_{БПК_{полн}} = 1{,}14 \cdot 1{,}41 \cdot 1 \cdot 170 \cdot 118{,}7 \cdot 1 = 32\,435{,}72 \text{ тыс. руб}$$

$$У_{нефтепрод} = 1{,}14 \cdot 1{,}41 \cdot 1 \cdot 280 \cdot 5{,}46 \cdot 1 = 2\,457{,}39 \text{ тыс. руб}$$

$$У_{азотаммон} = 1{,}14 \cdot 1{,}41 \cdot 1 \cdot 280 \cdot 4{,}45 \cdot 1 = 2\,002{,}82 \text{ тыс. руб}$$

Общий размер вреда, нанесенный водному объекту за год, составляет:

У = 32435,72+ 2457,39 + 2002,82= 36 895,93 тыс. руб.

В связи с вышеизложенным требуется повысить эффективность очистки сточных вод.

3.2 Расчет параметров мембранного биореактора

Исходные данные:

- Расход сточных вод 27 700 м^3/сут;
- БПК исходных сточных вод – 147 мг/л;
- содержание взвешенных веществ в исходных сточных водах – 32 мг/л;
- БПК в очищенных сточных водах – 3 мг/л;
- остаточное содержание взвешенных веществ в очищенных сточных водах – 3 мг/л;
- Т– температура исходных сточных вод – 20 С.

Технические характеристики мембранного модуля УФ-4П-300-ПВДФ представлены в таблице 12.

Таблица 12 - Технические характеристики мембранного модуля УФ-4П-300-ПВДФ

Параметр	Значение
Материал мембран	поливинилиденфторид
Максимальная удельная проницаемость л/($м^2$×ч)	30
Удельная проницаемость л/($м^2$×ч)	25
Размер пор, мкм	0,04
Удельное полное биологическое потребление этанола мг×О/мг	1,82
Удельный расход воздуха на аэрацию мембран, $м^3$/ ($м^2$ ×ч)	0,3
Удельная проницаемость мембран, л/($м^2$×ч)	25
Максимальная удельная проницаемость мембран, л/($м^2$×ч)	30
Фильтрационная площадь одной мембраны, $м^2$.	28
Вместимость кассеты, штук модулей	48
Тип мембраны	Полые волокна
Способ использования	Погружной
Удельная производительность мембраны, л/$м^2$×час	40-70
Габариты(Д×Ш×В), мм	2112×1745×2536

- Расчета скорости окисления и продолжительности обработки сточных вод.

Значения кинетических констант является оптимальным для нормального протекания процессов очистки сточной воды для предприятия нефтепереработки. В таблице 13 приведены значения «кинетических констант биологической очистки сточных вод в мембранном биореакторе согласно экспериментальным исследованиям. Концентрация активного ила при этом 3 г/л, кислорода 3 мг/л, температура 20°С» [10], что соответствует нормальному протеканию процессов биологической очистки сточных вод.

Таблица 13 - Кинетические константы БОС в МБР

Вещество окисляемое/Процесс	V_{max}, мг/(г×ч)	K_m, мг/л	α	S_i, мг/л	Стадия очистки
$БПК_{полн}$	6,9	18,1	-	-	Аэротенк, МБР

Продолжение таблицы 13

Вещество окисляемое/Процесс	V_{max} , мг/(г×ч)	K_m , мг/л	α	S_i , мг/л	Стадия очистки
ХПК	18	52	9,3	59	Аэротенк, МБР
Нефтепродукты	2,5	1,57	18,9	0,5	Аэротенк, МБР
Нитрификация	1,33	0,33	26,1	-	Аэротенк (МБР)
Денитрификация	0,7	6	-	-	МБР
Фенолы	0,45	0,028	-	-	Аэротенк, МБР
СПАВ	0,04	0,3	-	-	Аэротенк, МБР

«Уравнением Михаэлиса-Ментен (4) описывает кинетику окисления органических веществ сточных вод, фенолов, синтетических поверхностно-активных веществ и денитрификацию, нитрификацию – уравнение (4) и окисления нефтепродуктов, химическое потребление кислорода – уравнение (4)» [26].

$$V = \frac{V_{max} \cdot \mathrm{S}}{K_m + S} \tag{4}$$

где V - удельная скорость окисления, мг/(г×ч);

V_{max} - максимальная скорость окисления, мг/(г×ч);

S – концентрация органических загрязнений, мг/л;

K_m– константа Михаэлиса –Минтен, мг/л.

$$V = \frac{V_{max} \cdot \mathrm{S}}{K_m + S + \frac{S^2}{\alpha K_m}} \tag{5}$$

где α – константа торможения.

$$V = \frac{V_{max} \cdot (\mathrm{S} - S_i)}{\mathrm{S} - S_i + K_m + \frac{(\mathrm{S} - S_i)^2}{\alpha K_m}} \tag{6}$$

где S_i– концентрация биорезистентных веществ, мг/л;

S – концентрация загрязнений, мг/л

Согласно справочным данным концентрацию биорезистентных веществ для ХПК принимаем значение 59 мг/л, для нефтепродуктов 0,5 мг/л.

Подставив известные данные в уравнения (4, 5, 6) найдем удельную скорость окисления загрязняющих веществ и процессов денитрификации и нитрификации.

Кинетика окисления БПК, фенолов, СПАВ и процесса денитрификации:

$$V_{\text{БПК}} = \frac{6{,}9 \cdot 147}{18{,}1+147} = 8{,}98 \text{ мг/(г} \times \text{ч)},$$

$$V_{\text{фенол}} = \frac{0{,}45 \cdot 9}{0{,}028+9} = 0{,}45 \text{ мг/(г} \times \text{ч)},$$

$$V_{\text{СПАВ}} = \frac{0{,}04 \cdot 0{,}9}{0{,}3+0{,}9} = 0{,}03 \text{ мг/(г} \times \text{ч)},$$

$$V_{\text{денитриф}} = \frac{0{,}7 \cdot 4{,}3}{6+4{,}3} = 0{,}29 \text{ мг/(г} \times \text{ч)}.$$

Кинетика окисления процесса нитрификации:

$$V = \frac{1{,}33 \cdot 30}{0{,}33+30+\frac{30^2}{26{,}1 \cdot 0{,}33}} = 0{,}3 \text{ мг/(г} \times \text{ч)}$$

Кинетика окисления ХПК и нефтепродуктов:

$$V_{\text{ХПК}} = \frac{18 \times (300-59)}{300-59+52+\frac{(300-59)^2}{52 \times 9{,}3}} = 5{,}59 \text{ мг/(г} \times \text{ч)},$$

$$V_{\text{нефтепрод}} = \frac{2{,}5 \times (20-0{,}5)}{20-0{,}5+1{,}57+\frac{(20-0{,}5)^2}{1{,}576 \cdot 18{,}9}} = 1{,}44 \text{ мг/(г} \times \text{ч)}.$$

Расчет продолжительности обработки сточной воды в аэробной зоне следует рассчитывать по формуле (7):

$$t_{\text{аэрб}} = \frac{\text{Sвх}i - \text{Sвых}i}{\text{a}i(1-\text{s})\text{V}i} \quad (7)$$

где $S_{вхi}$ и $S_{выхj}$ - концентрации i-го загрязнения в исходной и очищенной воде, мг/л;

a_i — концентрация активного ила, г/л;

s - зольность, доли единицы;

V_j - удельная скорость окисления i-го загрязнения, мг/(гч).

С учетом практики эксплуатации, представляется целесообразным принять дозу активного ила в сооружении 8 г/л, зольность - 0,16 - 0,23. «Расчет продолжительности обработки сточной воды в аэробной зоне следует рассчитывать по окислению органических веществ, нефтепродуктов, фенолов и СПАВ» [21]. Подставим данные в формулу 7:

$$t_{\text{БПК}} = \frac{147-3}{8\times(1-0{,}2)\cdot 8{,}98} = 2{,}5 \text{ ч},$$

$$t_{\text{ХПК}} = \frac{300}{8\times(1-0{,}2)\cdot 5{,}59} = 8{,}3 \text{ ч},$$

$$t_{\text{нефт}} = \frac{20-0{,}5}{8\times(1-0{,}2)\cdot 1{,}44} = 2{,}1 \text{ ч},$$

$$t_{\text{фенол}} = \frac{9-0{,}01}{8\times(1-0{,}2)\cdot 0{,}45} = 3{,}1 \text{ ч},$$

$$t_{\text{СПАВ}} = \frac{0{,}9-0{,}26}{8\times(1-0{,}2)\cdot 0{,}03} = 3{,}4 \text{ ч}.$$

Так как азот убывает при процессах нитрификации и денитрификации, нужно найти удельные скорости последних по уравнению, мг/(г×ч), согласно материальному балансу (п.3.3):

$$V_{\text{нитр}} = \frac{N_{\text{оргвх}} + N_{\text{аммвх}} - N_{\text{аммвых}} - N_{\text{изб}} - N_{\text{вв}}}{a_i(1-S)t_{\text{нитр}}}, \quad (8)$$

$$V_{\text{денитр}} = \frac{N_{\text{общгвх}} - N_{\text{общвых}} - N_{\text{изб}} - N_{\text{вв}}}{a_i(1-S)t_{\text{денитр}}} \quad (9)$$

где $N_{оргвх}$ – масса органического азота в воде до очистки, мг/л (46% от азота общего);

$N_{аммвх}$ и $N_{аммвых}$ – масса аммонийного азота в воде на входе и выходе, мг/л;

$N_{общвх}$ и $N_{общвых}$ – масса общего азота в воде на входе и выходе, мг/л;

$N_{изб.ил}$ – масса азота, удаляемого вместе с избыточным илом, мг/л (согласно справочным данным принимаем 2,5 мг/л);

$N_{в.в}$ – масса азота, удаляемого со взвешенными веществами, (согласно справочным данным принимаем 0,8 мг/л)

$t_{нитр,}$ $t_{денитр}$ – продолжительность процесса нитрификации и денитрификации.

При ознакомлении экспериментальных данных продолжительность процесса нитрификации в среднем варьируется от 15-22 ч, денитрификации 4-7 ч.

Подставим данные в уравнение 8 и 9.

$$V_{\text{нитр}} = \frac{(0{,}3 \cdot 0{,}46) + 30 - 0{,}8 - 2{,}5 - 0{,}8}{3 \cdot (1 - 0{,}2) \times 15} = 0{,}72 \text{ мг}/(\text{г} \times \text{ч})$$

$$V_{\text{денитр}} = \frac{11{,}3 - 2{,}5 - 0{,}8}{3 \cdot (1 - 0{,}2) 4{,}5} = 0{,}74 \text{ мг}/(\text{г} \times \text{ч})$$

Сведем расчетные данные в итоговую таблицу 14.

Таблица 14 – Результаты расчета скорости окисления и продолжительности обработки сточных вод

Вещество окисляемое/Процесс	Удельная скорость окисления, V_i, мг/(г×ч)	Продолжительность обработки, t_i, час
БПКполн	8,98	2,5
ХПК	5,59	8,3
Нефтепродукты	1,44	2,1
Нитрификация	0,72	15
Денитрификация с нитратами	0,74	4,5

Продолжение таблицы 14

Денитрификация без нитратов	0,19	24,2
Фенолы	0,45	3,1
СПАВ	0,03	3,4

- Расчет дозы дополнительного субстрата

Исходные данные для расчета представлены в таблице 3.6.

Значение органических веществ в процессе денитрификации уменьшается, зная это произведем расчет $БПК_{полн}$ на входе в аэробную зону.

$$S_{аэрвх} = S_{БПКвх} - К_{денитр} \cdot t_{денитр} \cdot V_{денитр} \cdot a_i(1 - S), \quad (10)$$

где $K_{денитр}$ – стехиометрический коэффициент окисления веществ при денитрификации принимаем равный 5,02;

$t_{денитр} \cdot V_{денитр} \cdot a_i(1 - S)$ – восстановленный азот в аноксидной зоне, мг/л.

$$S_{аэрвх} = 147 - 5{,}02 \cdot 24{,}21 \cdot 0{,}19 \cdot 8(1 - 0{,}2) = -0{,}79 \text{ мг/л}$$

Если получено при расчете биологического потребления кислорода отрицательное число, это говорит о том, что органические вещества замедляют процесс нитрификации, в таком случае нужно дозировать легкоокисляемый субстрат в анаэробную зону. В качестве субстрата обычно используют этанол, уксусную кислоту или глицерин.

Доза дополнительного субстрата определяется по формуле (11).

$$d_{доп} = \frac{1{,}2 \times K_{денитр} \cdot N_{общвх} - S_{вх}}{I_{доп}} \quad (11)$$

где $S_{вх}$. – полное биологическое потребление кислорода в поступившей воде, мг/л;

$l_{доп}$ – удельное полное биологическое потребление кислорода субстрата, мг×О/мг;

1,2 – коэффициент запаса.

Предпочтительным, с точки зрения технологии и промышленной безопасности, является этанол, удельное полное биологическое потребление этанола 1,82 мг×О/мг.

$$d_{\text{доп}} = \frac{1{,}2 \times 5{,}02 \cdot 30 - 147}{1{,}82} = 18{,}52 \text{ г/м}^3$$

- Расчет загрузки биореактора.

Расчет любого биореактора заключается в расчете загрузки, поэтому общий объем загрузки мембранного биореактора определяем по формуле (12):

$$W_з = \frac{Q \cdot (\alpha_{\text{еп}} - \alpha_{\text{ех}})}{24 \cdot OM} \quad (12)$$

где $\alpha_{ех}$, $\alpha_{еп}$ - БПК соответственно очищенных и поступающих сточных вод, мгО^2/л;

Q – суточный расход сточных вод, м^3/сутки; Q= 27 700 м^3/сут.

OM – окислительная мощность биореактора, мг ХПК/м^3

Окислительная мощность биореактора вычисляется по формуле 13:

$$\text{ОМ} = \text{К}_{\text{ОМ}} \cdot \frac{\alpha_{\text{ех}}}{\text{К}_{\text{ех}} + \alpha_{\text{ех}}} \cdot \frac{\alpha_{\text{еп}}}{\text{К}_{\text{еп}} + \alpha_{\text{еп}}} \quad (13)$$

где $\alpha_{ех}$, $\alpha_{еп}$ – $\text{БПК}_{\text{полн}}$ соответственно очищенных и поступающих сточных вод, мгО^2/л;

$К_{ОМ}$, $К_{ех}$, $К_{еп}$ – константы, определяющие вид сточных вод;

$\text{К}_{\text{ом}}$ – 2169 г/(м^3\ч), $\text{К}_{\text{ех}}$-160 мг/л, $\text{К}_{\text{еп}}$ –2500 мг/л.

$$\text{ОМ} = 2169 \cdot \frac{3}{160 + 3} \cdot \frac{147}{2500 + 147} = 2{,}6 \text{ ХПК/м}^3$$

Подставим полученные данные в формулу (13).

$$W_з = \frac{27700 \cdot (147 - 3)}{24 \cdot 13{,}01} = 12775 \text{ м}^3$$

«При полной биологической очистке поступающей сточной воды высота слоя загрузки должна быть не менее 3-5 м» [12]. Принимаем высоту загрузки 5 м. Зная высоту загрузки определим её площадь по формуле (14):

$$F_{загруз} = \frac{W_з}{Н}, \quad (14)$$

$$F_{загруз} = \frac{12775}{5} = 2\,555 \text{ м}^2$$

Продолжительность аэрации определяется по формуле (15):

$$T_а = \frac{\alpha_{еп} - \alpha_{ех}}{а \cdot (1 - S_п) \cdot \rho} \quad (15)$$

где a – доза активного ила, г/л;

$S_п$ – зольность активного ила равная 0,15 [20];

ρ – удельная скорость окисления, мг БПК на 1 г беззольного вещества ила в 1 час, определяемая по формуле (16).

$$\rho = \rho_{max} \cdot \frac{\alpha_{ех} \cdot C_0}{\alpha_{ех} \cdot C_0 + K_e \cdot C_0 + \alpha_{ех} \cdot K_0} \cdot \frac{1}{1 + \varphi \cdot а}, \quad (16)$$

где ρ_{max} – максимальная скорость окисления, мг/г×ч;

K_e – константа, характеризующая свойства органических загрязнений, 50 мгБПК/л;

K_0– константа, характеризующая влияние кислорода, 1,67 мгO^2/л;

C_o – концентрация растворенного кислорода, 10 мг/л

φ – коэффициент ингибирования продуктами распада активного ила 0,175 л/г [9].

Подставим значения в формулу (16):

$$\rho = 500 \cdot \frac{3 \cdot 10}{3 \cdot 10 + 50 \cdot 10 + 3 \cdot 1{,}67} \cdot \frac{1}{1 + 0{,}175 \cdot 3} = 18{,}5 \text{ мг/г} \cdot \text{ч}$$

Рассчитаем продолжительность аэрации по формуле:

$$\mathrm{T_a} = \frac{147 - 3}{3 \cdot (1 - 0{,}15) \cdot 18{,}5} = 3{,}1 \text{ ч}$$

Гидравлическая нагрузка на биореактор определяется по формуле (17):

$$G_{pf} = \frac{Q_{\text{сут}}}{F_{\text{загруз}}} \quad (17)$$

$$G_{pf} = \frac{27700}{2555} = 10{,}8 \text{ м}^3/(\text{м}^3 \cdot \text{сут})$$

«Для обеспечения возможности увеличения производительности станции в будущем, часть кассет первоначально устанавливается с сокращенным количеством мембранных модулей и/или в мембранных резервуарах предусматривается свободное место под дополнительные кассеты» [13].

«При проведении профилактических и восстановительных очисток не требуется вынимать мембранные кассеты из мембранных баков, так как очистка мембран происходит на месте - clean-in-place (CIP)» [16]. Для этого предусмотрены:

- система подачи гипохлорита натрия;

- система подачи лимонной кислоты.

Последовательность профилактической очистки:

Шаг 1: 30 минутная аэрация без фильтрации;

Шаг 2: обратная промывка в течение 60-120 секунд с дозированием реагента;

Шаг 3: прекращение обратной промывки на 270 секунд;

Шаг 4: обратная промывка в течение 60 секунд с дозированием реагента;

Шаг 5: повтор 5 раз операций с шага 3-ого по шаг 4-ый;

Шаг 6: обратная очистка без дозирования реагента;

Шаг 7: подготовка к аэрации и начало фильтрации.

Отсюда продолжительность работы мембран в режиме фильтрации можно определить по формуле (18).

$$\mathrm{T}_{\text{фильтр}} = 24 - \mathrm{T}_{\text{релакс}} - T_{\text{пром}} \quad (18)$$

где $\mathrm{T}_{\text{релакс}}$ и $\mathrm{T}_{\text{пром}}$ - время, затрачиваемое ежедневно на режимы релаксации и обратной промывки, ч/сут.

$$T_{\text{релакс}} = \frac{24 \cdot t_{\text{релакс}} \cdot n_{\text{релакс}}}{I_{\text{пром}} + t_{\text{пром}}}, \quad (19)$$

$$T_{\text{пром}} = \frac{24 \cdot t_{\text{пром}}}{I_{\text{пром}} + t_{\text{пром}}}. \quad (20)$$

где $\mathrm{t}_{\text{релакс}}$ - продолжительность одной релаксации, мин;

$\mathrm{t}_{\text{пром}}$ -продолжительность одной обратной промывки, мин.;

$\mathrm{I}_{\text{пром}}$ - интервал между обратными промывками, мин.;

$\mathrm{n}_{\text{релакс}}$ - количество релаксаций между двумя обратными промывками.

$$I_{\text{пром}} = \left(t_{\text{фильтр}} + t_{\text{релакс}}\right) n_{\text{релакс}} + t_{\text{фильтр}} \quad (21)$$

где $\mathrm{t}_{\text{фильтр}}$ - продолжительность непрерывного отбора пермеата, мин.

Подставим имеющиеся данные в формулы:

$$I_{\text{пром}} = (30 + 5)5 + 30 = 205 \text{ мин},$$

$$T_{\text{релакс}} = \frac{24 \cdot 5 \cdot 5}{205 + 1} = 2{,}4 \text{ ч/сут},$$

$$T_{\text{пром}} = \frac{24 \cdot 1}{205 + 1} = 0{,}35 \text{ ч/сут},$$

$$\mathrm{T}_{\text{фильтр}} = 24 - 2{,}4 - 0{,}35 = 21{,}3 \text{ ч/сут}.$$

Продолжительность работы мембран в режиме фильтрации составит

21,3 часа в сутки.

Главной характеристикой мембранной установки является количество параллельных работающих линий или резервуаров. По справочной информации, количество резервуаров не должно быть меньше четырех. Расчетная площадь мембран определяется для суточного и часового режимов.

Расчетная площадь для суточного режима определяется по формуле 22

$$F' = \frac{Q_{maxсут} \cdot 10^3}{T_{фильтр} i} \quad (22)$$

где $Q_{maxсут}$ – среднесуточный расход сточной воды, м^3/сут;

$T_{фильтр}$ - продолжительность работы мембран в режиме фильтрации, ч/сут;

i – удельная проницаемость мембран, л/(м^2×ч).

Расчетная площадь для часового режима определяется по формуле 23

.

$$F'' = \frac{24 Q_{maxч} \cdot 10^3}{T_{фильтр} i_{max}} \cdot \frac{n}{n-1} \quad (23)$$

где $Q_{maxч}$ – среднечовой расход сточной воды, м^3/ч;

$T_{фильтр}$ - продолжительность работы мембран в режиме фильтрации, ч/сут;

n - количество параллельно работающих линий или резервуаров, шт;

i_{max} – максимальная удельная проницаемость мембран, л/(м^2×ч).

Для оценочных расчетов, при ориентации на технические характеристики мембранного модуля УФ-4П-300-ПВДФ принимаем, удельную проницаемость мембран: i_{max}=30 л/(м^2·ч); i-25 л/(м^2·ч).

$$F' = \frac{27700 \cdot 10^3}{21{,}3 \cdot 25} = 52018 \text{ м}^2$$

$$F'' = \frac{24 \cdot 1250 \cdot 10^3}{21{,}3 \cdot 30} \cdot \frac{8}{8-1} = 53655 \text{ м}^2$$

Значение рабочей площади мембран принимаем с запасом, равное F = 54 000 м^2. Это связанно с возвратом воды в мембранные резервуары в процессе обратных промывок. Отсюда число параллельно работающих резервуаров принято равным 8. При этом важно учесть, чтобы их площади были приблизительно равны.

Объем воды, требуемой для процесса обратной промывки, определяется по формуле 24:

$$V_{\text{обрат}} = i_{\text{пром}} \cdot F \cdot T_{\text{пром}} \cdot 10^{-3}, \quad (24)$$

где $i_{пром}$ - удельная проницаемость обратной промывки, л/м^2×ч;

F – рабочая площадь мембран, м^2;

$T_{пром}$ - время, затрачиваемое ежедневно на режимы релаксации и обратной промывки, ч/сут.

Удельную проницаемость обратной промывки примем 17 л/м^2×ч.

$$V_{\text{обрат}} = 17 \times 54000 \times 0{,}35 \times 10^{-3} = 321{,}3 \text{ м}^3/\text{сут}$$

Тогда среднесуточная удельная проницаемость мембран находится по формуле 25:

$$i_{\text{ср.сут}} = \frac{(Q_{\text{сут}} + V_{\text{пром}}) \cdot 10^3}{T_{\text{фильтр}} \cdot F} \quad (25)$$

$$i_{\text{ср.сут}} = \frac{(27700+321{,}3)\cdot 10^3}{21{,}3\cdot 54000} = 23{,}8 \text{ л/м}^2\times\text{ч}$$

Опираясь на технологические характеристики мембранного реактора от поставщика оборудования следует, что в составе мембранного реактора проектируется воздуходувная станция» [22]. Группа воздуходувок (мембранные воздуходувки) подают воздух, необходимый для очистки поверхности мембран и завершения процессов биологического окисления загрязнений.

Расход воздуха для аэрации мембран определяется по формуле 26:

$$Q_{\text{возд}I} = F \cdot q_{\text{аэр}} \quad (26)$$

где $q_{аэр}$ - удельный расход воздуха на аэрацию мембран, необходимый для очистки поверхности мембран и завершения процессов биологического окисления загрязнений, равный 0,2 – 0,6 м^3/(м^2 ×ч) [12].

$$Q_{\text{возд}I} = 54\,000 \cdot 0{,}3 = 16200 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Определим общее количество мембранных модулей по формуле (27):

$$N_{\text{мод}} = \frac{F_{\text{ф}}}{S_{\text{мемб}}} \quad (27)$$

где $S_{мемб}$ - фильтрационная площадь мембраны из полого волокна в одном модуле, м^2;

F – рабочая площадь мембран, м^2.

По данным производителя фильтрационная площадь одной мембраны из полого волокна составляет 28 м^2.

$$N_{\text{мод}} = \frac{54000}{28} = 1920 \text{ шт}$$

Отсюда следует, что в мембранный биореактор потребуется 1920 мембранных модулей. Число мембранных модулей в блоке может быть увеличено при необходимости.

В мембранную кассету вмещается максимум 48 модулей, тогда общее количество полностью заполненных кассет рассчитывается по формуле 28:

$$N_{\text{зап.кас.}} = \frac{N_{\text{мод}}}{N_{\text{кас}}} \quad (28)$$

где $N_{мод}$ - общее количество мембранных модулей, шт;

$N_{кас}$ - максимальное количество мембранных модулей в одной кассете, шт.

$$N_{\text{зап.кас.}} = \frac{1920}{48} = 40 \text{ шт.}$$

Площадь мембран в мембранном модуле рассчитывается по формуле 29:

$$S_{\text{мемб.мод.}} = \frac{F_{\text{ф}}}{N_{\text{зап.кас.}}} \quad (29)$$

$$S_{\text{мемб.мод.}} = \frac{54\,000}{40} = \ 1350 \text{ м}^2$$

«Мембранная кассета с площадью мембран приблизительно 1400 м^2 имеет ориентировочный размер 2,1х1,8х2,6 (высота) м., габариты мембранного модуля ШхДхВ 844х2198х49 мм» [28].

Габариты мембранного модуля с мембранами УФ-4П-300-ПВДФ соответствуют расчетам (рисунок 7).

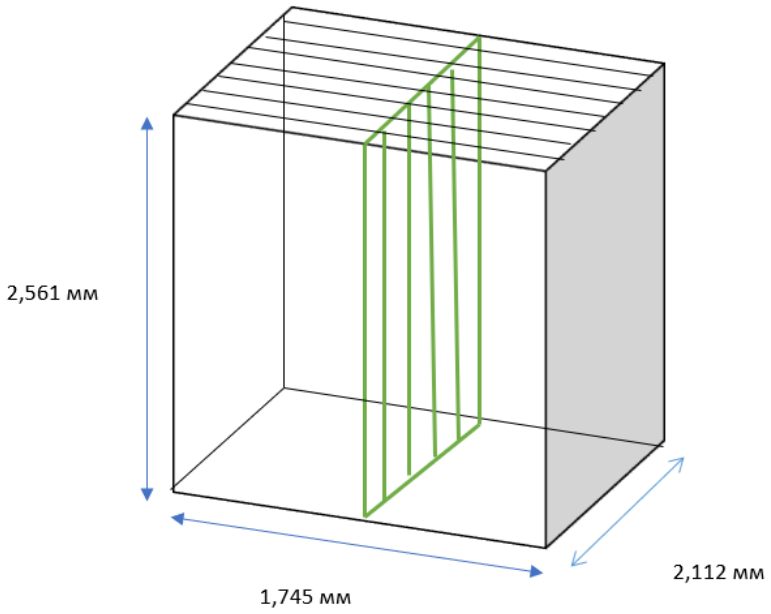


Рисунок 7 - Габариты мембранного модуля с мембранами УФ-4П-300-ПВДФ

Расчётные данные мембранного биореактора сведем в итоговую таблицу 15.

Таблица 15 - Расчетные параметры мембранного биореактора

Параметр	Значение
Модель мембран	УФ-4П-300-ПВДФ
Тип мембран	Погружные ультрафильтрационные мембраны с армированным плетёным полым волокном, работающие под вакуумом
Материал мембран	поливинилиденфторид
Продолжительность одной обратной промывки	1 мин.
Интервал между обратными промывками	3,4 ч
Продолжительность релаксации	5 минут
Время, затрачиваемое ежедневно на режим релаксации при профилактических промывках	2,4 ч/сут
Время, затрачиваемое ежедневно на режим обратной промывки при профилактических промывках	0,35 ч/сут
Продолжительность работы мембран в режиме фильтрации при профилактических промывках	21,3 ч/сут
Объем воды для обратной промывки	321,3 $м^3$/сут
Количество мембранных модулей	1920 шт
Количество полностью заполненных кассет	40 шт
Количество мембранных резервуаров	8 шт
Рабочая площадь мембран	54 000 $м^2$
Площадь мембран в мембранном модуле	1350 $м^2$

Продолжение таблицы 15

Параметр	Значение
Среднесуточная проницаемость мембран	23,8 $м^3$/сут
Общий объем загрузки	12775 $м^3$
Площадь загрузки	2555 $м^2$
Продолжительность аэрации	3,1 ч
ОМ	2,6 $ХПК/м^3$
Гидравлическая нагрузка	10,8 $м^3/(м^2 \cdot сут)$
Требуемый расход воздуха для аэрации мембран	16 200 $м^3$/ч
Доза дополнительного субстрата (этанол)	18,52 г/м

3.3 Расчет материального баланса

АО «СНПЗ» работает в непрерывном режиме. «При моделировании кинетики биологических процессов очистки сточных вод истинную схему биологических превращений в виду ее сложности и малой изученности заменяют на упрощенную схему, описывающую в главных чертах истинную» [14].

На рисунке 8 представлена схема материальных потоков мембран.

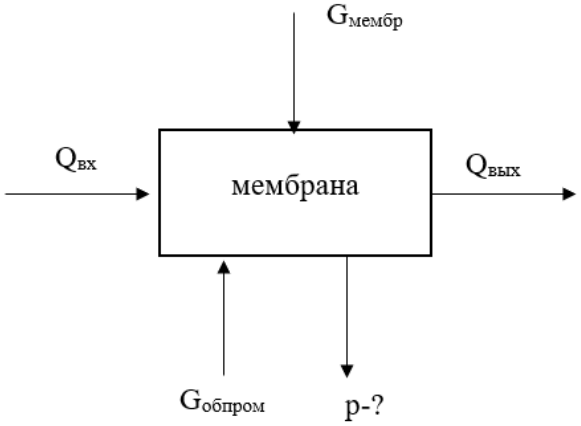


Рисунок 8 - Схема материальных потоков мембран

где $Q_{вх}$ - объем входящих сточных вод, $м^3$/ч;

$Q_{вых}$ - расход сточных вод, $м^3$/ч;

$G_{мембр}$- расход воздуха на мембранные воздуходувки, $м^3$/ч;

$G_{обпром}$- расход воды на обратную промывку м^3/сут;

р - активный ил, кг/ч.

Количество стоков на выходе с биореактора равно Q= 27 700 м^3/сут. Расход воды на обратную промывку 321,3 м^3/сут

«Рост биомассы микроорганизмов, автолиз биомассы, потребление субстратов, биосинтез продуктов метаболизма и т.д. влияют на скорость протекания реакций, причем в общем случае по – разному. Конкретный вид кинетических уравнений, то есть зависимость скоростей протекания реакций от параметров - аргументов, может быть установлен только экспериментально» [29].

- Расчет среднечасовой производительности:

$$G_i = \frac{G}{24} \quad (30)$$

где G – расход сточных вод, м^3/сут.

Подставляем данные в формулу (30):

$$G_i = \frac{27700}{24} = 1154{,}2 \text{ м}^3/\text{ч}$$

- Определение массы стоков по формуле 31:

$$m_{\text{стоков}} = Gi \cdot p \quad (31)$$

где p – плотность воды равная 997 кг/м3.

Подставляем данные в формулу (31):

$$m_{\text{стоков}} = 1154{,}2 \cdot 997 = 1150737 \text{ кг/ч}$$

Расход загрязняющих веществ в сточной воде на выходе до внедрения МБР определим по формуле (32):

$$G_{з.здоМБР.} = K_{з.в.} \cdot m_{стоков} \cdot 10^{-6} \quad (32)$$

где $G_{з.вдо\ МБР.}$ – расход загрязняющих веществ до внедрения МБР, кг /ч;

$K_{зв}$- фактическая концентрация загрязняющих веществ, мг/л;

$m_{стоков}$ – масса стоков, кг/ч;

10^{-6} – перевод мг содержащихся веществ в килограммы.

Подставим исходные данные в формулу (32):

$$G_{БПК} = 17{,}74 \cdot 1150737 \cdot 10^{-6} = 20{,}4 \text{ кг/ч}$$

$$G_{хпк} = 65{,}45 \cdot 1150737 \cdot 10^{-6} = 75{,}3 \text{ кг/ч}$$

$$G_{азотам} = 1{,}04 \cdot 1150737 \cdot 10^{-6} = 1{,}2 \text{ кг/ч}$$

$$G_{фосффосфат} = 0{,}66 \cdot 1150737 \cdot 10^{-6} = 0{,}5 \text{ кг/ч}$$

$$G_{фенол} = 0{,}01 \cdot 1150737 \cdot 10^{-6} = 0{,}01 \text{ кг/ч}$$

$$G_{нефтепродукт} = 1{,}04 \cdot 1150737 \cdot 10^{-6} = 1{,}2 \text{ кг/ч}$$

$$G_{сульфиды} = 0 \cdot 1150737 \cdot 10^{-6} = 0 \text{ кг/ч}$$

$$G_{взв} = 4{,}99 \cdot 1150737 \cdot 10^{-6} = 5{,}7 \text{ кг/ч}$$

$$G_{вазотобщ} = 6{,}6 \cdot 1150737 \cdot 10^{-6} = 7{,}6 \text{ кг/ч}$$

$$G_{СПАВ} = 0{,}146 \cdot 1150737 \cdot 10^{-6} = 0{,}4 \text{ кг/ч}$$

$$G_{сухост} = 504{,}89 \cdot 1150737 \cdot 10^{-6} = 581 \text{ кг/ч}$$

Расход загрязняющих веществ в сточной воде на входе определим по формуле (33):

$$G_{з.з.} = K_{з.в.} \cdot m_{стоков} \cdot 10^{-6} \quad (33)$$

где $G_{з.в.}$ – расход загрязняющих веществ, кг /ч;

$K_{зв}$- концентрация загрязняющих веществ, мг/л;

$m_{стоков}$ – масса стоков, кг/ч;

10^{-6} – перевод мг содержащихся веществ в килограммы.

Подставим исходные данные в формулу (33):

$$G_{\text{БПК}} = 147 \cdot 1150737 \cdot 10^{-6} = 169{,}2 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{хпк}} = 24{,}2 \cdot 1150737 \cdot 10^{-6} = 27{,}8 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{азотам}} = 30 \cdot 1150737 \cdot 10^{-6} = 34{,}5 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{фосффосфат}} = 0{,}66 \cdot 1150737 \cdot 10^{-6} = 0{,}8 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{фенол}} = 9 \cdot 1150737 \cdot 10^{-6} = 10{,}4 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{нефтепродукт}} = 20 \cdot 1150737 \cdot 10^{-6} = 23 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{сульфиды}} = 6{,}8 \cdot 1150737 \cdot 10^{-6} = 7{,}8 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{взв}} = 32 \cdot 1150737 \cdot 10^{-6} = 36{,}8 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{вазотобщ}} = 33{,}3 \cdot 1150737 \cdot 10^{-6} = 38{,}3 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{СПАВ}} = 0{,}9 \cdot 1150737 \cdot 10^{-6} = 1 \text{ кг/ч}$$

Средняя плотность воздуха 1,2754 кг/м^3, расход воздуха на мембранные воздуходувки 16 200 м^3/ч, следовательно:

$$G_{\text{мембрвозд.}} = 16200\text{м}^3/\text{ч} \cdot 1{,}2754 \text{ кг/м}^3 = 20661{,}48 \text{ кг/ч}$$

Данные расчетов по содержанию загрязняющих веществ приведены в таблице 16.

Таблица 16 – Количество загрязняющих веществ на входе в МБР

Показатель	Сточные воды на входе в МБР	
	мг/л	кг/ч
БПК	147,0	169,2
ХПК	24,2	27,8
Азот аммонийный	30	34,5
Фосфор фосфатов	0,66	0,8
Фенолы	9	10,4
Нефтепродукты	20	23
Взвешенные вещества	32	36,8
Сульфиды	6,8	7,8
Азот общий	0,3	38,3
СПАВ	0,9	1
Итого		349,6

На основании проведенных расчетов составим материальный баланс мембранного биореактора, выражающий закон сохранения массы вещества при выполнении технологического процесса очистки сточных вод.

Эффективность очистки МБР представлена в таблице 17.

Таблица 17 - Эффективность очистки мембранного модуля УФ-4П-300-ПВДФ

Показатель	Эффективность очистки, %
БПК	98,3
ХПК	89,1
Азот аммонийный	99,9
Фосфор фосфатов	60
Фенолы	99,9
Нефтепродукты	99,75
Взвешенные вещества	100
Сульфиды	100
СПАВ	75,1

Расчет массы загрязняющих веществ после очистки:

$$G_{\text{ЗВ после очистки}} = G\text{з. в.} \cdot \text{Э} \quad (34)$$

Поставляем исходные данные в формулу (34):

Расчет массы БПК после очистки:

$$G_{\text{БПК после очистки}} = 169{,}2 \cdot 1{,}7\% = 2{,}8764 \text{ кг/ч}$$

Расчет массы ХПК после очистки:

$$G_{\text{ХПК после очистки}} = 27{,}8 \cdot 10{,}9\% = 3{,}0302 \text{ кг/ч}$$

Расчет массы взвешенных веществ после очистки:

$$G_{\text{Взвв после очистки}} = 36{,}8 \cdot 0 = 0 \text{ кг/ч}$$

Расчет массы фосфатов по фосфору после очистки:

$$G_{\text{ффпосле очистки}} = 0{,}8 \cdot 60\% = 0{,}48 \text{ кг/ч}$$

Расчет массы азота аммонийного после очистки:

$$G_{\text{азот аммон после очистки}} = 34{,}5 \cdot 0{,}1\% = 0{,}0345 \text{ кг/ч}$$

Расчет массы фенолов после очистки:

$$G_{\text{фенолов после очистки}} = 10{,}4 \cdot 0{,}01\% = 0{,}001 \text{ кг/ч}$$

Расчет массы нефтепродуктов после очистки:

$$G_{\text{нефт после очистки}} = 23 \cdot 0{,}25\% = 0{,}0575 \text{ кг/ч}$$

Расчет массы сульфидов после очистки:

$$G_{\text{сульфид после очистки}} = 7{,}8 \cdot 0\% = 0 \text{ кг/ч}$$

Расчет массы СПАВ после очистки:

$$G_{\text{СПАВ после очистки}} = 1 \cdot 24{,}9\% = 0{,}249 \text{ кг/ч}$$

Прирост активного ила в аэротенке принято считать по формуле (35):

$$P_{\text{аэротенк}i} = 0{,}8 \cdot \text{C}_{cdp} + K_g \cdot L_{en}\,, \qquad (35)$$

где C_{cdp} – концентрация взвешенных веществ в сточной воде, поступающей в аэротенк, мг/л;

K_g – коэффициент прироста, для производственных сточных вод Kg = 0,3;

L_{en} - концентрация $БПК_{полн}$ в поступающей в аэротенк сточной воды, мг/л.

$$P_{\text{аэротенк}i} = 0{,}8 \cdot 32 + 0{,}3 \cdot 147 = 69{,}7 \text{ мг/л}=80{,}2 \text{ кг/ч}$$

Определим прирост активного ила в мембранном биореакторе по формуле (36):

$$P_{\text{мбр}i} = \sum C_{i\text{вх}} - \sum C_{i\text{вых}}, \quad (36)$$

где $\sum C_{i\text{вх}}$ – суммарное содержание загрязняющих веществ на входе в биореактор, кг/ч;

$\sum C_{i\text{вых}}$ – суммарное содержание загрязняющих веществ на выходе из биореактора, кг/ч.

$$\sum C_{i\text{вых}} = 2{,}8764 + 3{,}0302 + 0{,}0345 + 0{,}48 + 0{,}001 + 0{,}0575 + 0{,}249 =$$

$$= 6{,}7186 \text{ кг/ч}$$

$$P_i = 349{,}6 - 6{,}7186 = 342{,}8814 \text{ кг/ч}$$

После проведения расчетов все параметры материального баланса биореактора представлены в таблице 18. В таблице приведены данные выхода компонента до внедрения и после внедрения мембранного биореактора.

Таблица 18 – Ориентировочный материальный баланс на мембранный биореактор

Вход			Выход до внедрения МБР			Выход после внедрения МБР		
Приход	Кг/ч	%		Кг/ч	%	Расход	Кг/ч	%
Сточная воды	1150737	100	Сточная воды	1150737	100	Сточная вода	1150737	100
Вода	1149795,9	99,94	Вода	1150625,09	99,9903	Вода	1150730,28	99,9994
БПК	169,2	0,03622	БПК	20,4	0,00177	БПК	3,5	0,00030
ХПК	27,8	0,00287	ХПК	75,3	0,00654	ХПК	3,03	0,00026
Азот аммонийный	4,3	0,00066	Азот аммонийный	1,2	0,0001	Азот аммонийный	0,03	0,0000026
Азот общий	38,3	0,00537	Азот общий	7,6	0,00066	Азот общий	0	
Фосфор фосфатов	0,8	0,00017	Фосфор фосфатов	0,5	0,000043	Фосфор фосфатов	0,48	0,000042
Фенолы	10,4	0,00199	Фенолы	0,01	0,0000009	Фенолы	0,001	0,000000087
Нефтепродукты	23	0,00557	Нефтепродукты	1,2	0,000104	Нефтепродукты	0,06	0,0000052
Взвешенные вещества	36,8	0,00619	Взвешенные вещества	5,7	0,00049	Взвешенные вещества	0	-
Сульфиды	7,8	0,00087	Сульфиды	0	-	Сульфиды	0	-
СПАВ	1	0,00009	СПАВ	0,4	0,000017	СПАВ	0,2	0,000017
Активный ил	600	-	Активный ил	770,2	-	Активный ил	942,8814	-
Аэрация мембран	20661,48	-	-	-	-	Аэрация мембран	20661,48	-
Итого	1155199,26	-	-	-	-	Итого	1155199,26	-

Требования по качеству сточных вод удовлетворяют ПДК рыбохозяйственного водоема.

Вывод по разделу

В разделе произведен расчет ущерба, причинённому водному объекту, скорости окисления загрязняющих веществ, а также процессов нитрификации и денитрификации, определено время работы мембран в режиме фильтрования, дозы дополнительного субстрата. Произведен конструктивный расчет и материальный баланс.

После реконструкции очистных сооружений АО «СНПЗ» ПДК по $БПК_{полн}$, азоту аммонийному, нефтепродуктам будут находится в пределах допустимой нормы, качество сточных вод по всем загрязняющим веществам будет удовлетворять нормативу ПДК очищенной сточной воды, поступающей в водоем рыбохозяйственного назначения.

Заключение

В бакалаврской работе проанализирована существующая технологическая схема очистных сооружений АО «СНПЗ». Проведен качественный и количественный анализ сточных вод. Выявлено превышение показателей – $БПК_{полн}$, нефтепродуктам и азоту аммонийному. Предельно допустимая концентрация сбросов сточных вод в Саратовское водохранилище превышает норму, что говорит о недостаточной эффективности систем очистки воды, используемых на предприятии.

Размер вреда, причиненного водным объектам вследствие нарушения водного законодательства, составил 36 895,93 тыс. руб. в год.

В ходе работы была предложена система погружного биореактора с ультрафильтрационными мембранами, которая будет работать в условиях действующей установки БОС АО «СНПЗ».

Выбранный метод модернизации – отечественный мембранный модуль УФ-4П-300-ПВДФ.

Технология мембранного биореактора позволит:

- обеспечить наилучшее качество очистки воды перед сбросом в Саратовское водохранилище, эффективность очистки достигает 99,99 %;
- повысить производительность очистных сооружений за счет увеличения концентрации активного ила в аэротенках до 8 г/л (вместо 3 г/л в «традиционной» системе очистки стоков «аэротенк-вторичный отстойник»);
- исключить вынос активного ила;
- сократить территорию за счет компактных очистных сооружений (отсутствие вторичного отстаивания за счет мембранной фильтрации);
- снизить влияние вредных факторов на окружающую среду.

Качество очищенных сточных вод путем данной технологии дает возможность использовать их в качестве подпитки оборотной системы. На данный момент подпитка оборотной системы АО «СНПЗ» осуществляется

путем водозабора (цеха № 10) с р. Волги и составляет 250 $м^3$/час (ориентировочно 186 000 $м^3$/месяц).

Таким образом данная технология позволит не только повысить качество очистки стоков до норматива ПДК сточных вод, сбрасываемых в водоем рыбохозяйственного назначения, но, а также сократить объём забора воды с р. Волги до 2 232 000 $м^3$/год (объем водозабора за 2021 год составил 8 232 035,8 $м^3$ с учетом предоставления услуг по водоснабжению ПАО «Т Плюс» (ТЭЦ) и других организаций находящееся в пределах промышленной зоны).

Цели и задачи в ходе бакалаврской работы были достигнуты.

Результаты работы могут быть использованы при очистки производственных стоков на нефтеперерабатывающих предприятиях, что подтверждает отзыв заказчика от предприятия.

Список используемой литературы и используемых источников

1. Баженов В. И., Эпов А. Н., Носкова И. А. Математическое моделирование объекта очистки сточных вод // Экологический вестник России. 2011. № 4. с. 30-35.

2. Баженов В.И. Проектирование современных комплексов биологической очистки сточных вод //Экология и промышленность России. 2009. № 2. с. 26-31.

3. Винарский М.С. Планирование эксперимента в технологических исследованиях: учеб. пособие для студентов: Санкт-Петербург: Техника, 2015. 168 с. (Высшая школа).

4. Воронов Ю.В. Биологические окислители / Воронов Ю.В., Залетова Н.А., Чембулатова Г.Ш. // Вода и экология: проблемы и решения. 2016. № 4 (68). с. 44-47.

5. Воронов Ю.В. Водоотведение и очистка сточных вод: учебник для вузов – М.:/ Издательство АСВ. 2012. с. 350-351.

6. Вострова Р.Н. Использование кассет с носителем биомассы на сооружениях очистки сточных вод / Вострова Р.Н., Роденко А.В., Макаров Д.И. // Вода magazine. 2015. № 8 (96). - с. 20-23

7. Гинцбург А.Л. Quorum sensing, или социальное поведение бактерий / А.Л. Гинцбург, Т.С. Ильина, Ю.М. Романова // Журнал микробиологии, эпидемиологии и иммунобиологии. 2010. № 5. с. 86–93.

8. Гогина Е.С. Интенсификация процессов удаления соединений азота из сточных вод на биофильтрах / Гогина Е.С., Янцен О.В., Ружицкая О.А., // Вода и экология: проблемы и решения. 2016. № 3 (67). с. 35-45.

9. Гогина Е.С. Удаление биогенных элементов из сточных вод: монография / Е.С. Гогина. – М.: Издательство АСВ. 2010. 120 с.

10. Гумеров А.Н., Валеев А.Н и др. Математическое моделирование химико-технологических процессов: учеб. пособие. М.: Тверь: КолосС. 2008. 160 с.

11. Данилович Д.А. Мембранные биореакторы// Наилучшие доступные технологии водоснабжения и водоотведения. 2017. № 3. с. 51-54.

12. Данилович Д.А. Сравнительный анализ методик расчета сооружений биологической очистки сточных вод с удалением азота // Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение. 2017. № 4 (112). с.28-40.

13. Данилович Д.А. Технология аэробного гранулированного ила // Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение. 2019. № 3 (213). с.37-42.

14. Дзюбо В.В. Причины неудовлетворительной работы малых канализационных очистных сооружений (КОС) / В.В. Дзюбо, Л.И. Алферова // Водоочистка. 2015. № 3. с. 34-40.

15. Долина Л.Ф. Реакторы для очистки сточных вод: учебное пособие. М: Днепропетровск: Издательство Стандарт. 2011. 82 с.

16. Душкин С.С. Ресурсосберегающие технологии очистки сточных вод: монография / С.С. Душкин, А.Н. Коваленко, М.В. Дегтярь, Т.А. Шевченко. - Харьков: ХНАГХ, 2011. 146 с.

17. Осипов. Р.С. Очистка сточных вод с помощью мембранного биореактора [Электронный ресурс] - URL: http://www.ecoinlife.ru/membranebioreactor/ (дата обращения: 05.09.2022)

18. Постоянный технологический регламент цеха №19 установки БОС. Сызрань. 2018. 10 с.

19. Петров А.П. Применение мембранного биореактора: Научно-методический электронный журнал Инфоэлектро. 2020. № 9. с. 20-21. [Электронный ресурс] - URL: http:// http://www.infoelectro.ru/ (дата обращения: 18.10.2022)

20. Степанов С.В. Биологическая очистка и доочистка сточных вод нефтеперерабатывающих и нефтехимических предприятий д.т.н.: защищена 24.04.14: утв. 20.06.14/ Степанов Сергей Валерьевич. – Самара. 2014. 345 с.

21. Степанов С.В. Особенности расчета сооружений биологической очистки сточных вод нефтеперерабатывающих заводов / Швецов В.Н., Морозова К.М., Степанов С. В.. – М: Водоснабжение и санитарная техника. 2014. №3. 45 с.

22. Стрелков А. К. Интенсификация процессов биологической очистки на очистных канализационных сооружениях г. Самары / Стрелков А. К., Степанов. С В., Степанов А. С., Кирсанов А. А., Губа И. Г. // Водоснабжение и санитарная техника. 2006. № 9, ч. 2. С. 30-37.

23. Терехов М.Н. Технология мембранного биореактора (МБР) / Терехов М.В. Петров К.С. // Мембраны. 2008. №3. 34 с.

24. Технология МБР на Антипинском нефтеперерабатывающем заводе [Электронный ресурс].-URL: https://www.ge.com/news/reports/ (дата обращения: 18.10.2022).

25. Трунов П.В. Особенности процесса очистки сточных вод в погружных мембранных биореакторах / П.В. Трунов// - Харьков: Коммунальное хозяйство городов. 2010. № 93. 120 с.

26. Bick A. Data envelopment analysis for assessing optimal operation of an immersed membrane bioreactor equipped with a draft tube for domestic wastewater reclamation [Text] / A. Bick, F. Yang, S. Shandalov, G. Oron // Desalination: International Journal of the Science and Technology of Water Desalting. 2007. V. 204 (1-3). P. 17-23.

27. Chen T. K. Application of a membrane bioreactor system for opto-electronic industrial wastewater treatment - a pilot study [Text] / T. K. Chen, J. N. Chen, C. H. Ni, G. T. Lin and C. Y. Chang // Water Science & Technology. 2003. V. 48 (8) P. 195-202.

28. Guo W. S. Comparison of membrane bioreactor systems in wastewater treatment [Text] / W. S. Guo, S. Vigneswaran, H. H. Ngo, W. Xing // Desalination. 2008.V. 231. P. 61-70.

29. Hay C. T. Effect of 200 days' sludge retention time on performance of a pilot scale submerged membrane bioreactor for high strength industrial wastewater treatment [Text] / C. T. Hay, D. D. Sun, S. L. Khor, J. O. Leckie // Water Science & Technology. 2006. V. 53 (11). P. 269-276.

30. Jeison, D. Anaerobic wastewater treatment and membrane filtration: a one-night stand or a sustainable relationship [Text]/ D. Jeison, J. B. van Lier, D. Jeison // Water Science & Technology. 2008. V. 57 (4) P. 527-532.

31. Schneider, E. E. MBBR evaluation for oil refinery wastewater treatment, with post-ozonation and BAC, for wastewater reuse [Text] / E. E. Schneider, A. C. F. P. CerqueiraandM. Dezotti// Water Science & Technology. 2010. V. 63 (1). P. 143-148.