

Биомембранные технологии – перспективный путь решения водохозяйственных проблем

Тема. «Разработка способов глубокой очистки природных и сточных вод,
содержащих канцерогенные и биорезистентные загрязнения»
(заключительный)

Государственный контракт от " 26" апреля 2007г. № 02.515.11.5026.
в рамках ФЦНТП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям
развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 годы»
Шифр «2007-5-1.5-17-04-037»

Научный руководитель проекта

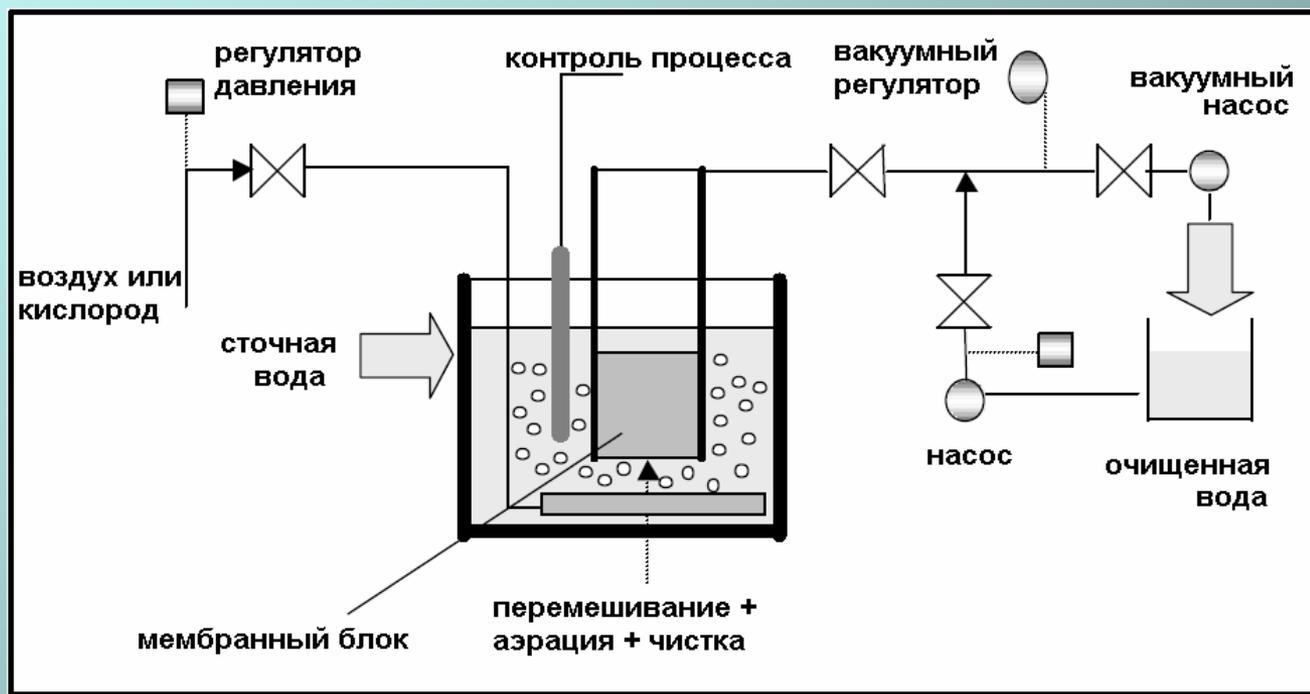
Д.т.н., проф. В. Н. Швецов

ГНЦ РФ ОАО «НИИ ВОДГЕО»

- Согласно государственному докладу МПР РФ «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2006 году» [1], из эксплуатирующихся в России канализационных очистных сооружений 60% перегружены, 38% эксплуатируются 25–30 лет и более и требуют срочной реконструкции. Организациями водопроводно-канализационного хозяйства в водные объекты сброшено около 1884 млн. м³ загрязненных сточных вод, из них 226,7 млн. м³ (12%) без очистки.
- Из общего количества загрязненных сточных вод до нормативных требований очищаются 83,84 млн. м³ (около 4,5%).
- Традиционные технологии биологической очистки уже не обеспечивают предъявляемых к качеству очищенных сточных вод современных требований, что вызывает необходимость строительства дорогостоящих дополнительных стадий глубокой доочистки биологически очищенных сточных вод, стоимость которых составляет до 30 % стоимости всего комплекса очистных сооружений
- Дальнейшее радикальное улучшение характеристик биотехнологий возможно путем применения принципиально новых гибридных технологий, сочетающих биотехнологии с мембранными технологиями (МБР), что может обеспечить качественный скачок в области водоподготовки и очистки сточных вод.

Мембранное разделение интегрируется непосредственно в процесс биологической очистки вместо вторичных отстойников, являясь непосредственным элементом технологии очистки и существенно влияя на параметры и условия функционирования биоценоза.

Мембранные биореакторы включают два основных элемента – биологический реактор, ответственный за биологический распад органических загрязнений сточной воды, и мембранный модуль для физического разделения очищенной воды от активного ила.



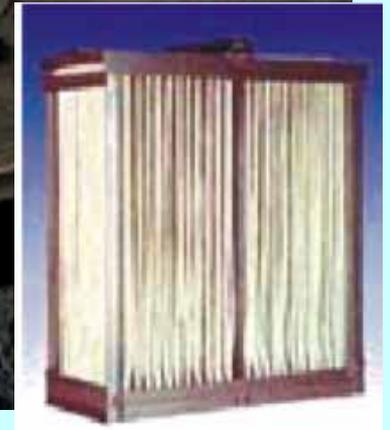
Принципиальная схема погружного мембранного биореактора ³

Традиционная схема биологической очистки сточных вод (а) и схема сооружений биологической очистки с мембранным биореактором (б).

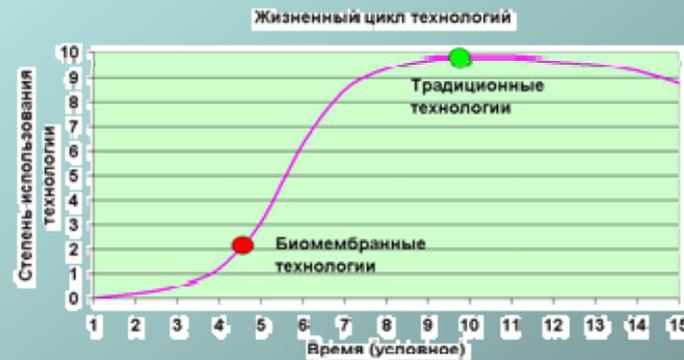
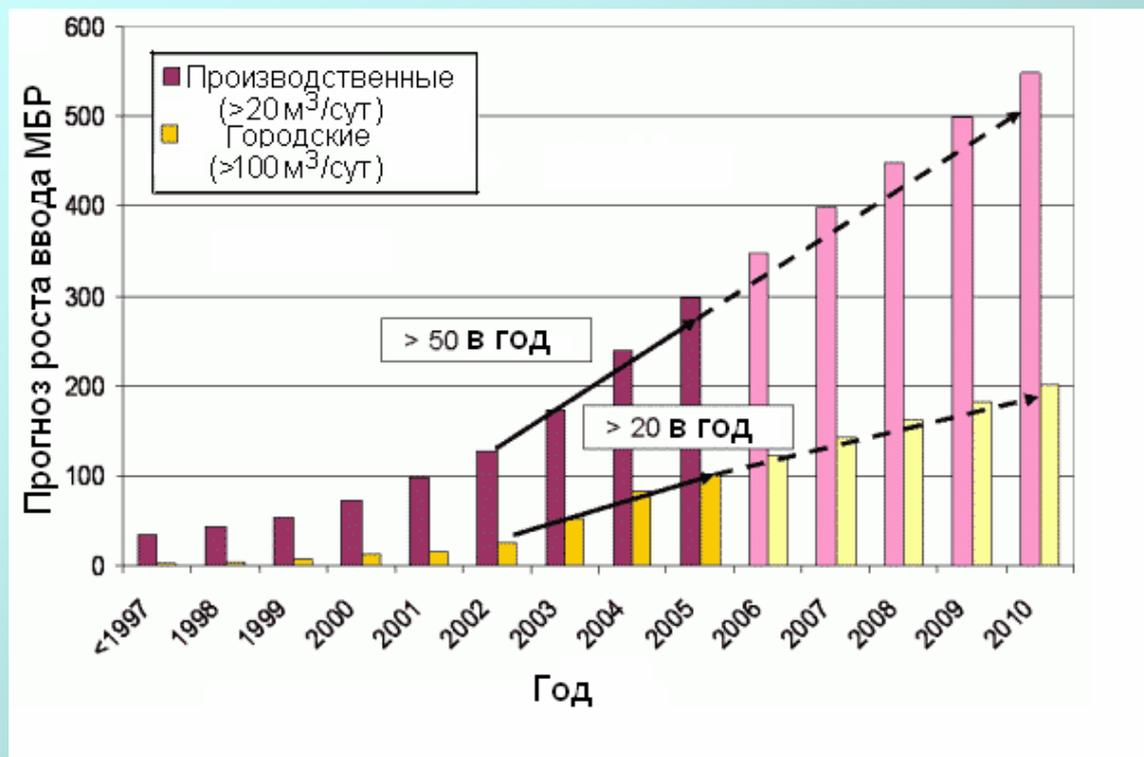


1 - решётки; 2 – песколовка; 3 – первичный отстойник; 4 – аэротенк; 5 - вторичный отстойник; 6 – блок доочистки; 7 - блок мембранной фильтрации; 8 – емкость очищенной воды.

Промышленные погружные мембранные блоки



Темп роста количества установок МБР.



По данным ряда авторов только в странах ЕС за период 2003-2005 гг. было введено в строй более 300 сооружений МБР по очистке производственных сточных вод (производительностью более 20 м³/сут) и более 100 станций очистки городских стоков (производительностью свыше 2000 м³/сут). Делается прогноз, что каждый год в ЕС будет вводиться в эксплуатацию около 70 установок МБР, из которых 50 – по очистке промстоков

Преимущества МБР:

- *полное удержание микроорганизмов в реакторе существенно изменяет условия автоселекции микроорганизмов;*
- *задержание всех взвешенных веществ и части растворимых компонентов сточных вод в биореакторе обеспечивает очень высокое качество очищенной воды, отвечающее самым строгим требованиям на сброс или непосредственно для повторного*
- *эффективное удержание в биосорберах порошкообразных сорбентов;*

Это позволяет:

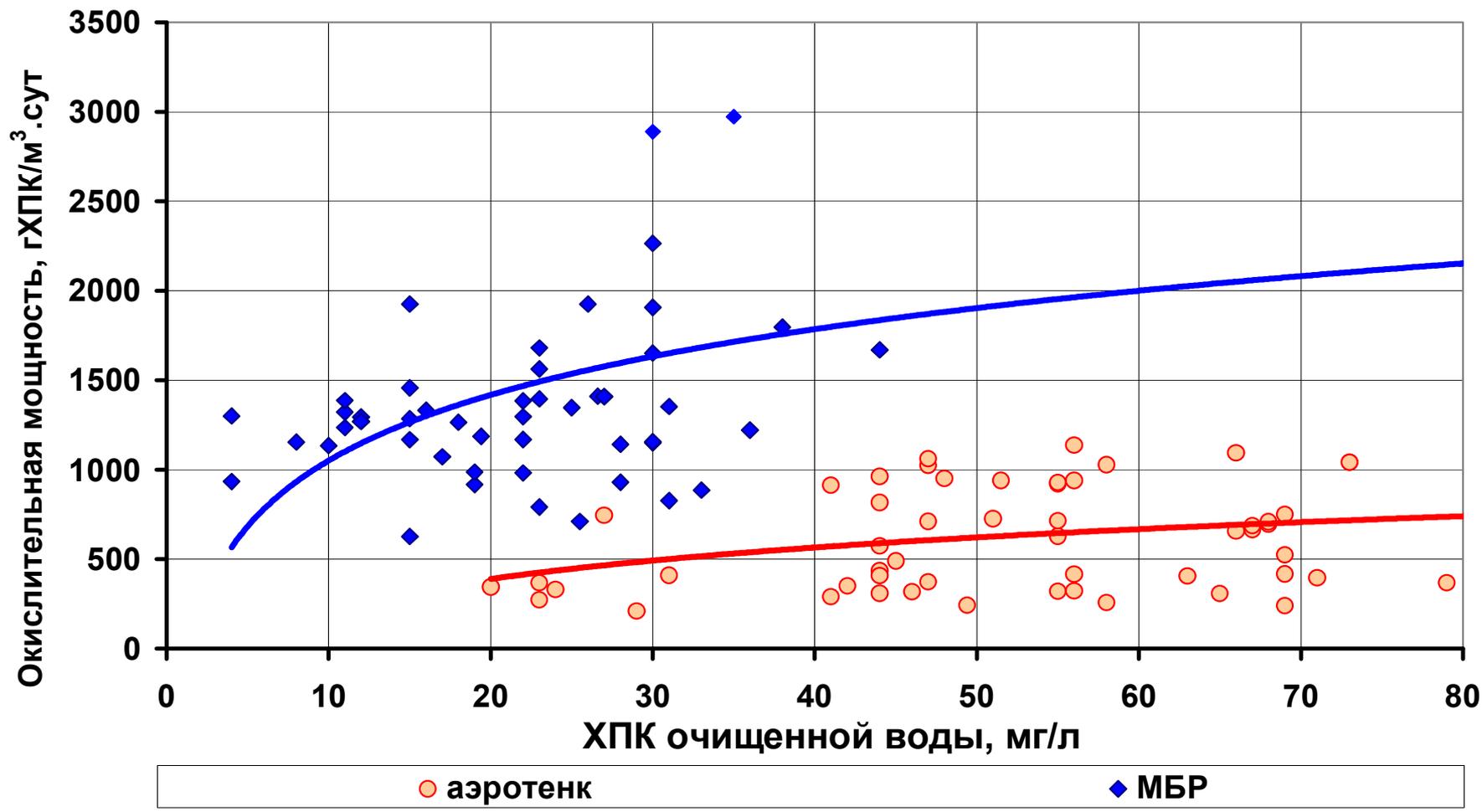
- *изменить параметры работы реактора – при высоких гидравлических нагрузках на реактор увеличить "возраст" активного ила, продлить время нахождения взвешенных веществ в реакторе вплоть до полной их биологической деструкции.*
- *разобщить время пребывания воды в реакторе с временем пребывания твердой фазы (микроорганизмов и взвешенных в-в сточной воды).*
- *в несколько раз увеличить гидравлическую производительность и окислительную мощность процессов биологической очистки*
- *распространить биотехнологии в области очистки природных вод, где пока они имеют ограниченное применение*
- *погружная микрофльтрация позволяет легко модифицировать любой процесс с активным илом без значительных конструктивных изменений установки.*

Очистка городских сточных вод в мембранном биореакторе

- проведены исследования МБР на пилотной установке с реальными сточными водами г. Подольска.



Рис. 4.2.3. Зависимость окислительной мощности от качества очищенной воды



Зависимость окислительной мощности по аммонийному азоту от его содержания в очищенной воде

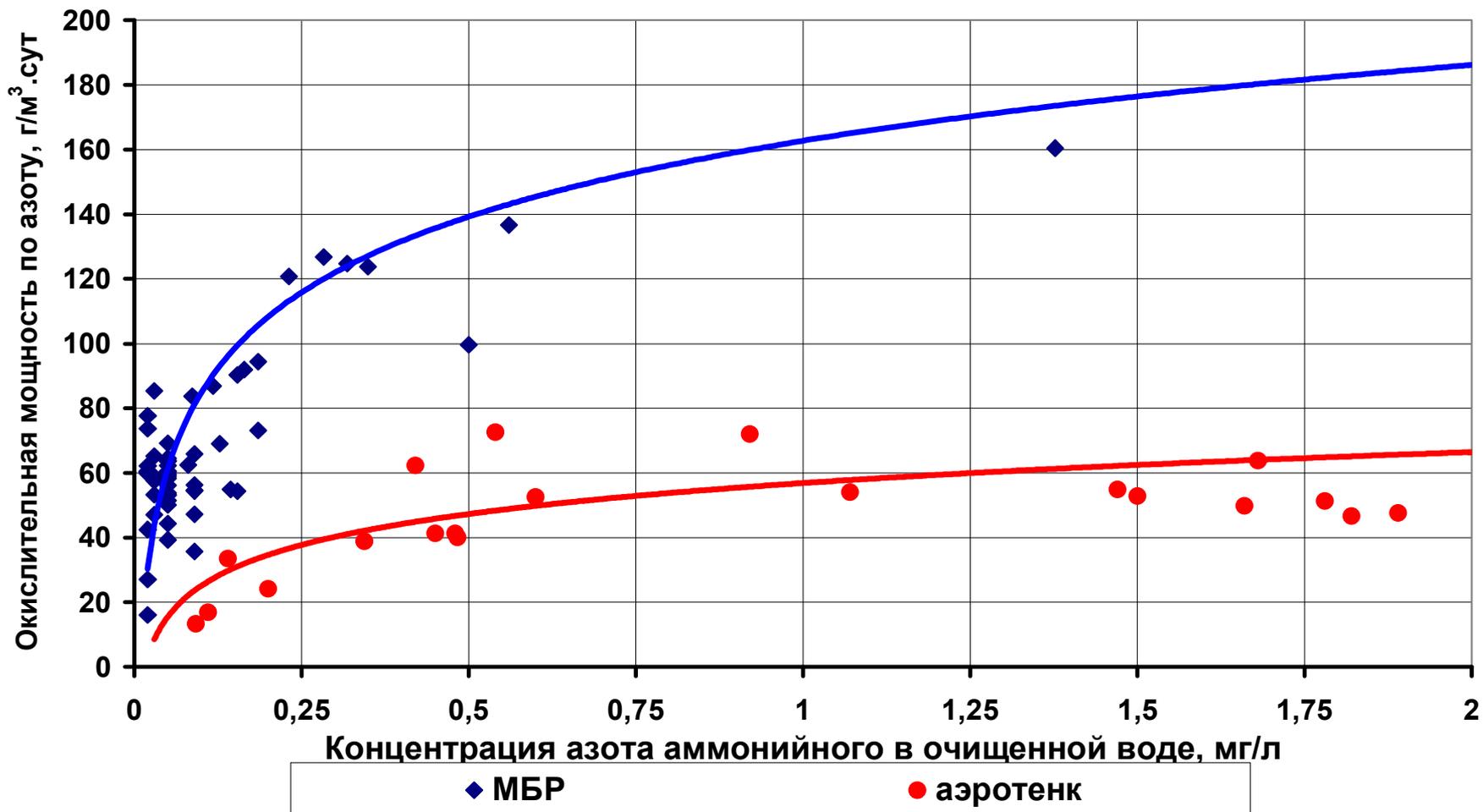
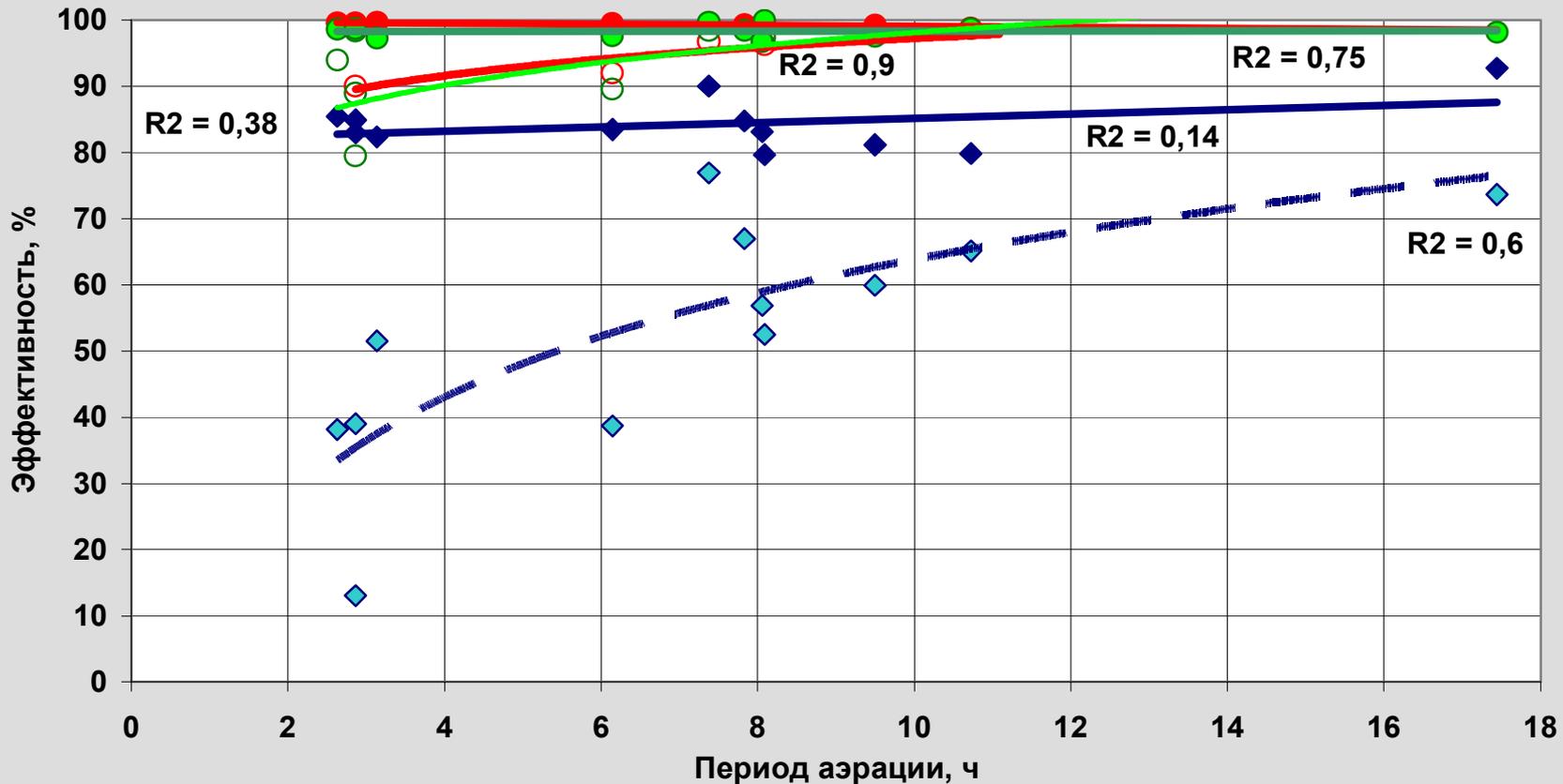


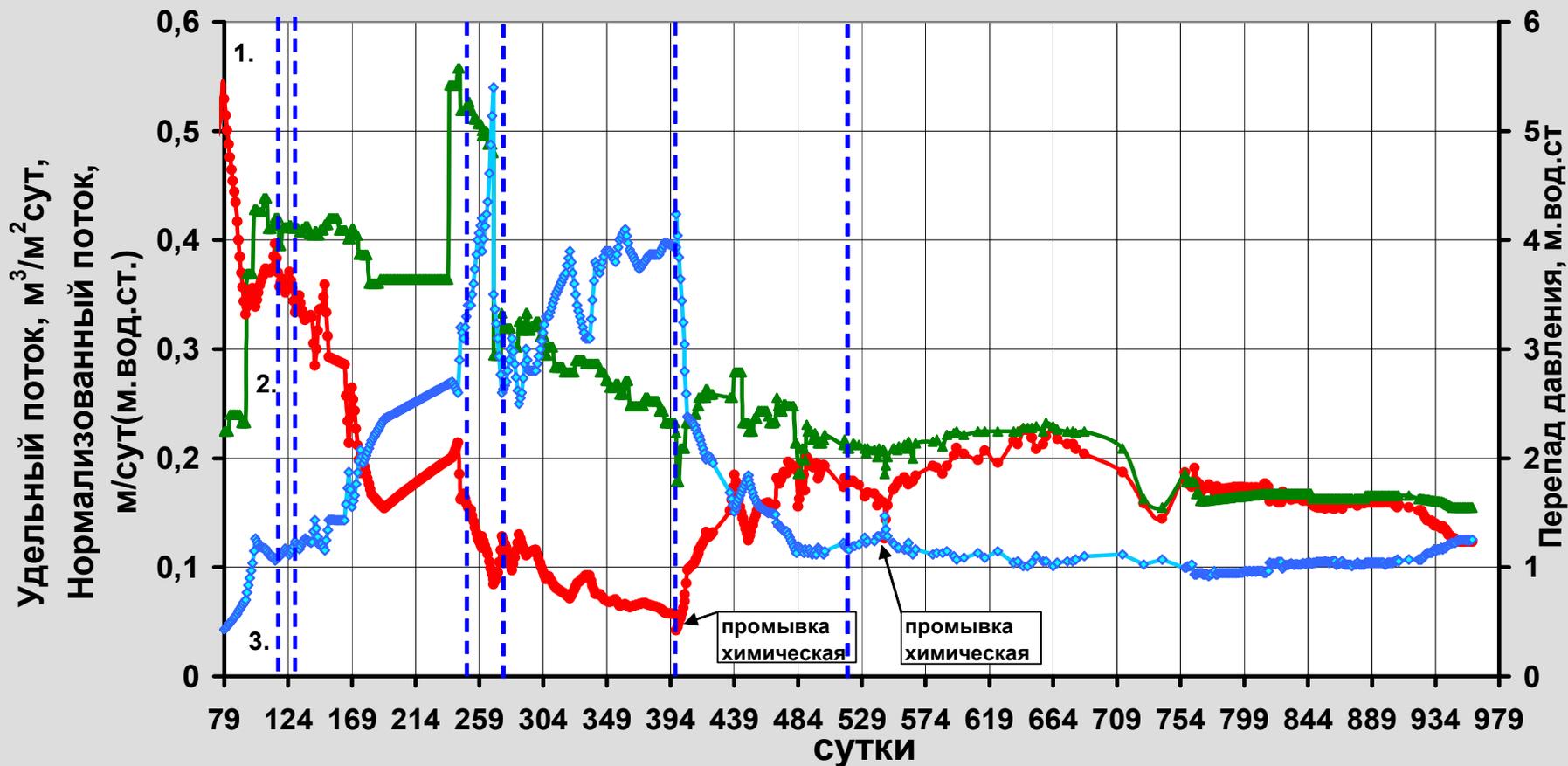
Рис.25. (2) Взаимосвязь эффективности очистки от периода аэрации.



В эффективность очистки по ХПК, BPK и удалению аммонийного азота (в целом по системе «биореактор – мембранный модуль») практически не зависит от времени обработки при изменении времени аэрации от 2,5 до 17 ч.

Эффективность очистки по ХПК составляла 80 – 90 %, по BPK – 98,7 – 99,7 %, по аммонийному азоту - 98,5 – 99,8 %, что не достижимо на традиционных сооружениях биологической очистки при аналогичных условиях эксплуатации аэротенков.

Характеристика работы мембранного модуля пилотной установки за период исследований



—●— 1.-нормализованный поток

—▲— 2.-удельный поток

—◆— 3.-перепад давления

В результате проведенных исследований:

- *изучены основные закономерности и особенности процессов биологической очистки в МБР на реальных сточных водах; **установлена взаимосвязь параметров работы и темпов забивания мембран с технологическими параметрами работы биореактора;***
- *оценены предельные возможности технологии МБР по производительности (окислительная мощность) и по глубине очистки **показана крайне высокая устойчивость технологического процесса в производственных условиях при существенных колебаниях состава и расходов городских сточных вод, температуры и других параметров;***
- *показаны преимущества МБР при очистке сточных вод с достижением качества очистки до нормативов ПДК рыбохозяйственного водоема (БПК -1-1,5 мг/л, взвешенные вещества 0-3мг/л, азот аммонийный <0,39 мг/л) без дополнительной ступени доочистки;*
- *Разработан метод расчета МБР, получены оптимальные технологические параметры, кинетические константы и коэффициенты, необходимые для расчета сооружения.*

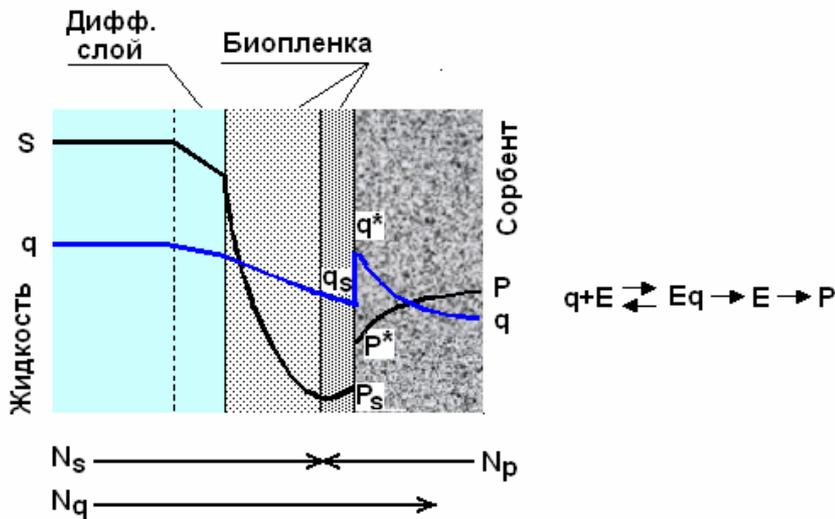
Научная новизна работы

- научно обоснованы и экспериментально подтверждены технологические преимущества глубокой биологической очистки сточных вод в МБР;
- показано, что разработанный метод очистки в МБР может применяться для обработки неосветлённых городских сточных вод в условиях существенного колебания их состава;
- установлена взаимосвязь параметров и условий работы мембран с технологическими параметрами работы биореактора;
- показана высокая устойчивость процесса очистки в МБР в условиях существенного колебания состава городской сточной воды;
- экспериментально установлена высокая эффективность очистки городской сточной воды от органических загрязнений: по ХПК - 80–90%, по БПК – 98,7–99,7%, по аммонийному азоту - 98,5–99,8% и взвешенным веществам при температуре от 8 до 23⁰С, периоде аэрации от 2,5 до 10,3 часов и при более высокой производительности (в 3-4 раза) по сравнению с традиционными аэротенками;
- показано, что в МБР процессы биологического окисления органических загрязнений и соединений азота адекватно описываются уравнениями ферментативной кинетики. Для городской сточной воды найдены кинетические константы и коэффициенты, необходимые для расчёта МБР с достижением заданного качества очищенного стока;
- определены и технологически аргументированы оптимальные параметры процесса в биореакторе с мембранами (доза ила не более 8 г/л, продолжительность обработки городских сточных вод не менее 4,5-5 часов), а также мембранных блоков – оптимальная величина удельного потока пермеата 0,3–0,35 м³/м².сут.

Биосорбционно-мембранный метод (БМР) глубокого удаления (ксенобиотиков).

- **Институт ВОДГЕО и интенсивно развивает новое направление МБР технологий – разработку биосорбционно-мембранного метода (БМР) глубокого удаления из природных и сточных вод токсичных и биорезистентных веществ (ксенобиотиков).**
- **Новизна проведенных исследований (разработок) состоит в том, что в основу разработанной технологии биосорбционно-мембранного реактора положен разработанный НИИ ВОДГЕО принципиально новый метод биосорбционного окисления трудноокисляемых и канцерогенных веществ (ксенобиотиков)**
- **Сущность биосорбционного метода состоит в совмещении в пространстве и во времени процессов адсорбции биорезистентных веществ биоактивным углем (ГАУ) с их биохимической модификацией и деструкцией микроорганизмами и их ферментами, иммобилизованными на поверхности и в пористой структуре сорбента.**
- **Разработанная технология БМР совмещает биосорбционный метод в единый процесс с мембранным фильтрованием, что в условиях сильного антропогенного загрязнения водоисточников обеспечивает получение питьевой воды нормативного качества и очистку производственных сточных вод до требуемых стандартов. Аналогичных исследований в РФ не проводилось, а установок промышленного масштаба, работающих по этому принципу в России еще не существует.**

Математическая модель биосорбционного окисления органических загрязнений, в том числе ксенобиотиков



Сущность биосорбционного метода состоит в адсорбции загрязнений из воды активированным углем, биомодификации биорезистентных загрязнений в микропористой структуре сорбента в биоразлагаемую форму с последующим их окислением биопленкой на поверхности сорбента

Состав субстрата	Характерная кинетическая зависимость
Биорезистентная компонента	
Биорезистентная и биоразлагаемая компонента	

$$N_{s(\partial c)} = -D \frac{\partial S}{\partial Z}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial t} \right)_{\partial c} - D_{(\partial c)} \frac{\partial^2 S}{\partial Z^2} = 0$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial t} \right)_{\partial n} - D_{\partial n} \frac{\partial^2 S}{\partial Z^2} + \frac{V_{\max} X_{\partial n} S}{S + K_m} = 0$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial t} \right)_{\partial n} - D_{\partial n} \frac{\partial^2 S}{\partial Z^2} + \frac{V_{\max} X_{\partial n} S}{S + K_m} = 0$$

$$D_{\partial n} \frac{\partial^2 S}{\partial Z^2} = \frac{V_{\max} X_{\partial n} S}{S + K_m}$$

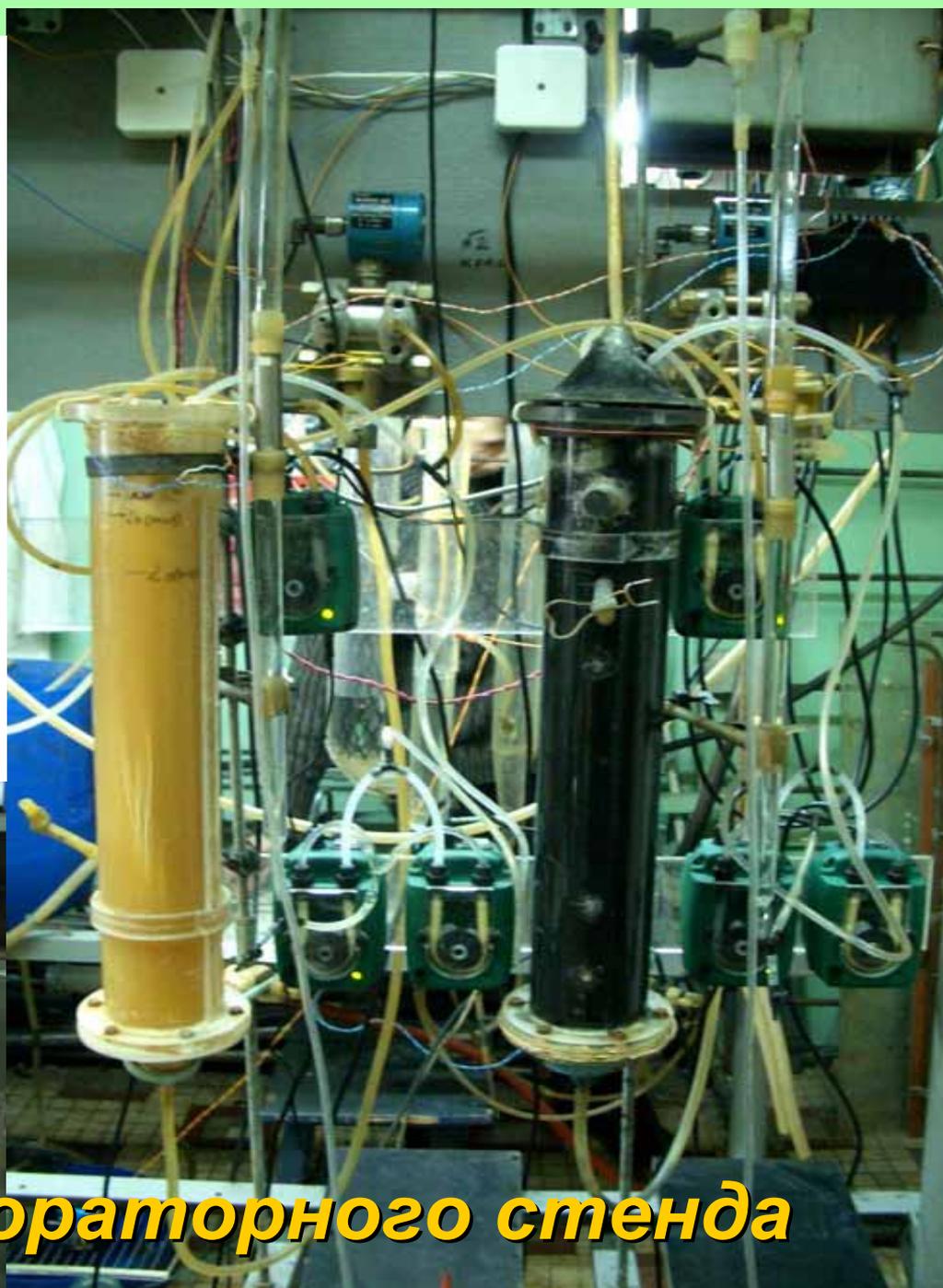
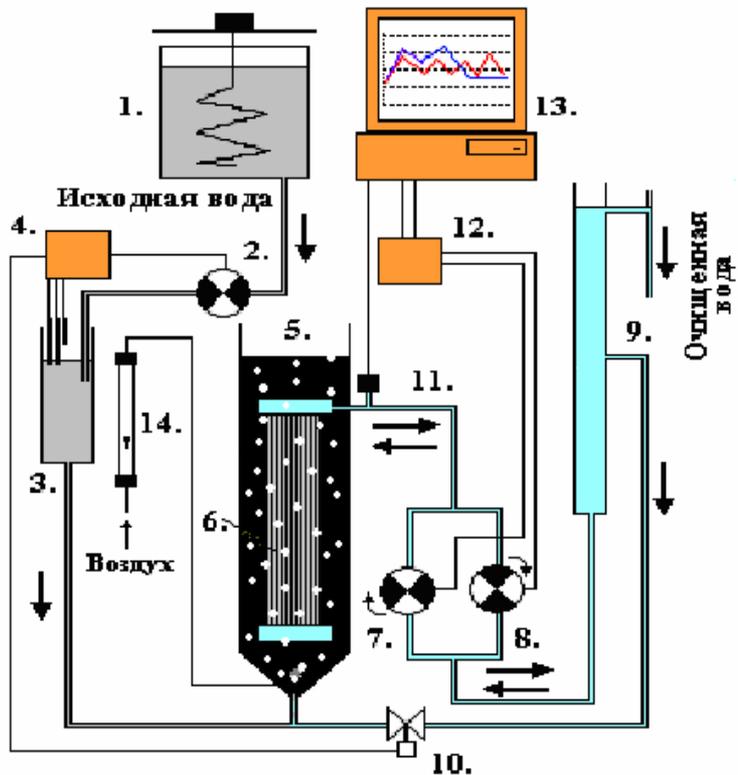
Биосорбционно-мембранный метод (БМР) глубокого удаления (ксенобиотиков).

- *Содержание органических загрязнений, относящихся к ксенобиотикам (нефтепродукты, АПАВ, фенолы, пестициды, препараты бытовой химии, лекарственные средства, моющие средства и т. п.), в воде поверхностных водоисточников, расположенных в регионах с высоким уровнем развития промышленности и сельского хозяйства, постоянно возрастает.*
- *Огромное число ксенобиотиков чрезвычайно токсично и проявляет мутагенную, канцерогенную, аллергенную активности. Попадая в окружающую среду, ксенобиотики могут воздействовать на генетический аппарат организмов, вызывать их гибель, нарушать равновесие природных процессов в биосфере.*
- *Наиболее распространенные в настоящее время методы очистки сточных и природных вод, основанные на коагуляции, окислении озоном или хлором, адсорбции на активированном угле, не всегда обеспечивают барьерную функцию в отношении ряда загрязнений антропогенного происхождения,*

- **Основная цель исследований - разработка и научное обоснование биосорбционно-мембранной биотехнологии для глубокого удаления из сточных и природных вод биорезистентных и канцерогенных органических веществ с использованием половолоконных микрофльтрационных мембран и порошкообразных биоактивных сорбентов.**
- **Изложены результаты теоретических и экспериментальных исследований, направленных на научное обоснование применения биосорбционно-мембранной технологии для глубокой очистки природных и сточных вод. Представлены результаты разработки способов глубокой очистки природных и сточных вод, содержащих канцерогенные и биорезистентные загрязнения и технологические регламенты на проектирование биосорбционно-мембранных реакторов.**
- **Представлены результаты разработки способов глубокой очистки природных и сточных вод, содержащих канцерогенные и биорезистентные загрязнения, и технологические регламенты на проектирование биосорбционно-мембранных реакторов.**

Удаление ксенобиотиков из биологически очищенных промышленных сточных вод (НПЗ)

- *Сточные воды предприятий нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности содержат токсичные и трудноокисляемые загрязнения, такие как **нефтепродукты, фенол, поверхностно-активные вещества (ПАВ)** и др. Именно соединения этих групп определяются в биологически очищенной воде, как превышающие нормативы предельно допустимых концентраций (ПДК).*
- *Исследования проведены на очистных сооружениях ОАО «Куйбышевский НПЗ» на пилотной установке, реализующей **технология биосорбционно-мембранной доочистки** биологически очищенных сточных вод.*
- *На установку подавалась биологически очищенная сточная вода после третичных отстойников действующих очистных сооружений БХО, при этом время обработки составляло 1,7-2,8 ч. Концентрация ПАУ в реакторе поддерживалась в пределах 11-20 г/л.*

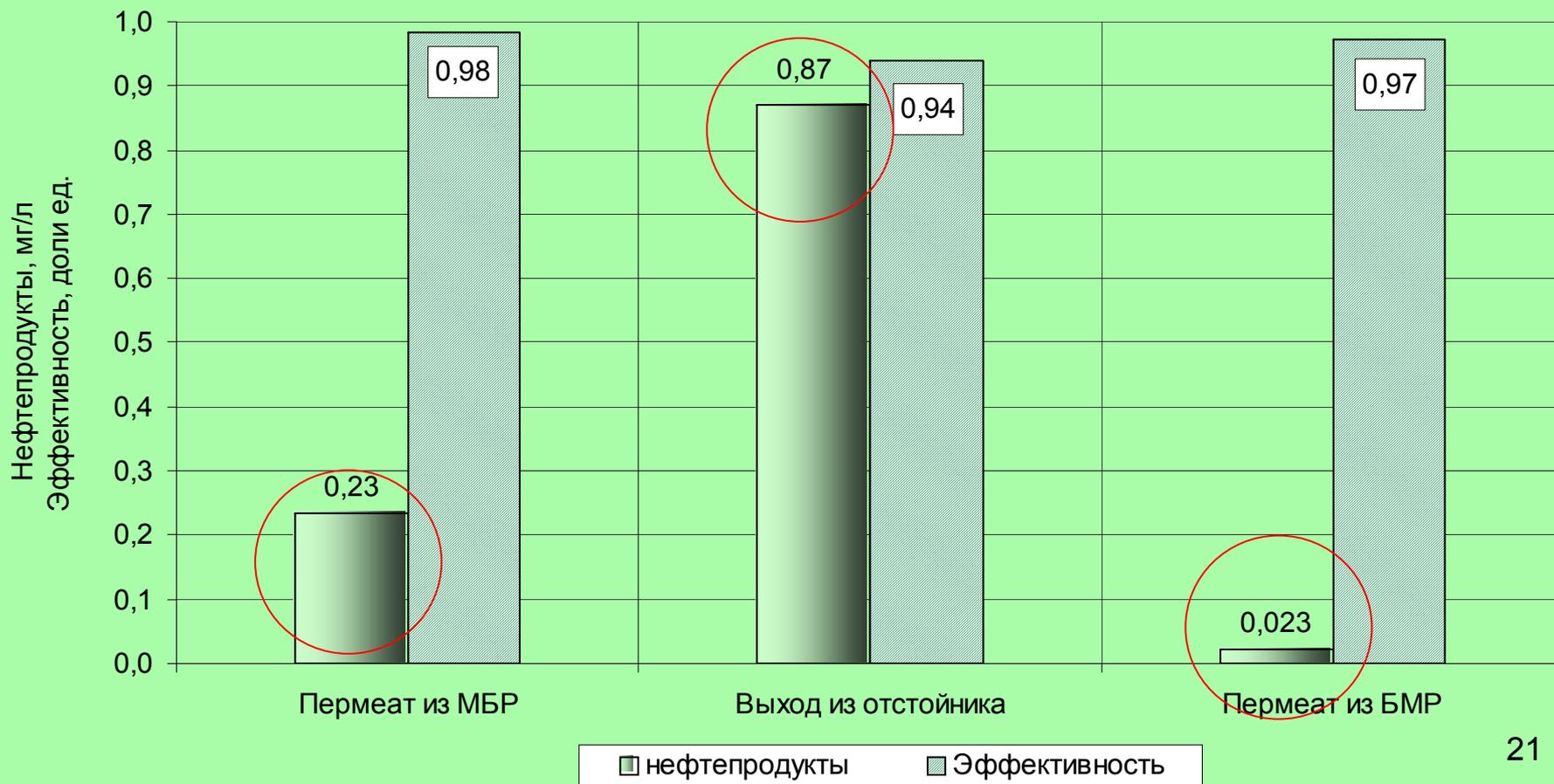


Общий вид лабораторного стенда



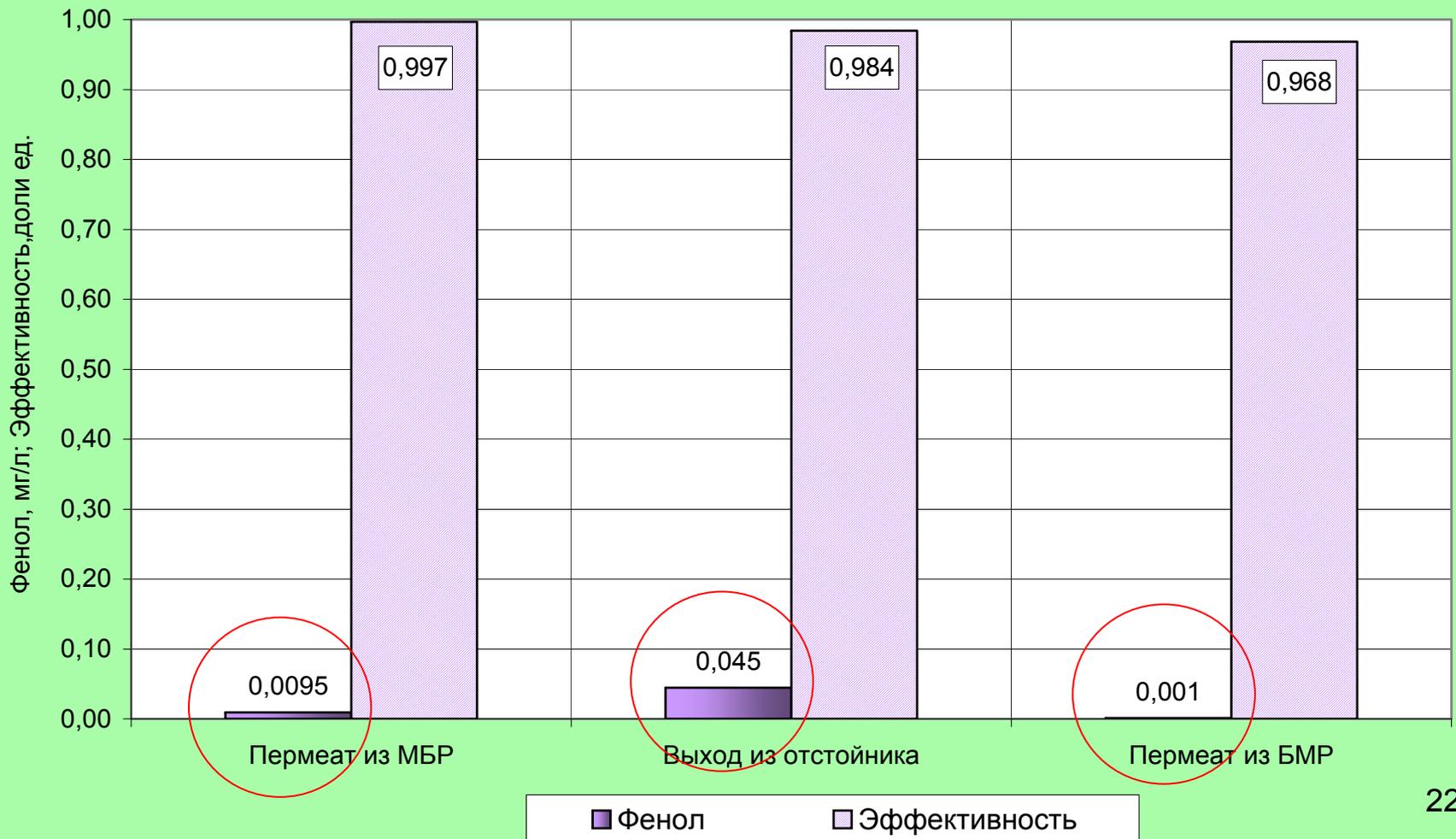
Эффективность удаления нефтепродуктов в аэротенках, МБР и БМР

Рис.2. Эффективность снижения нефтепродуктов в аэротенках, МБР и БМР (при средней концентрации нефтепродуктов в исходной воде 14,1 мг/л)



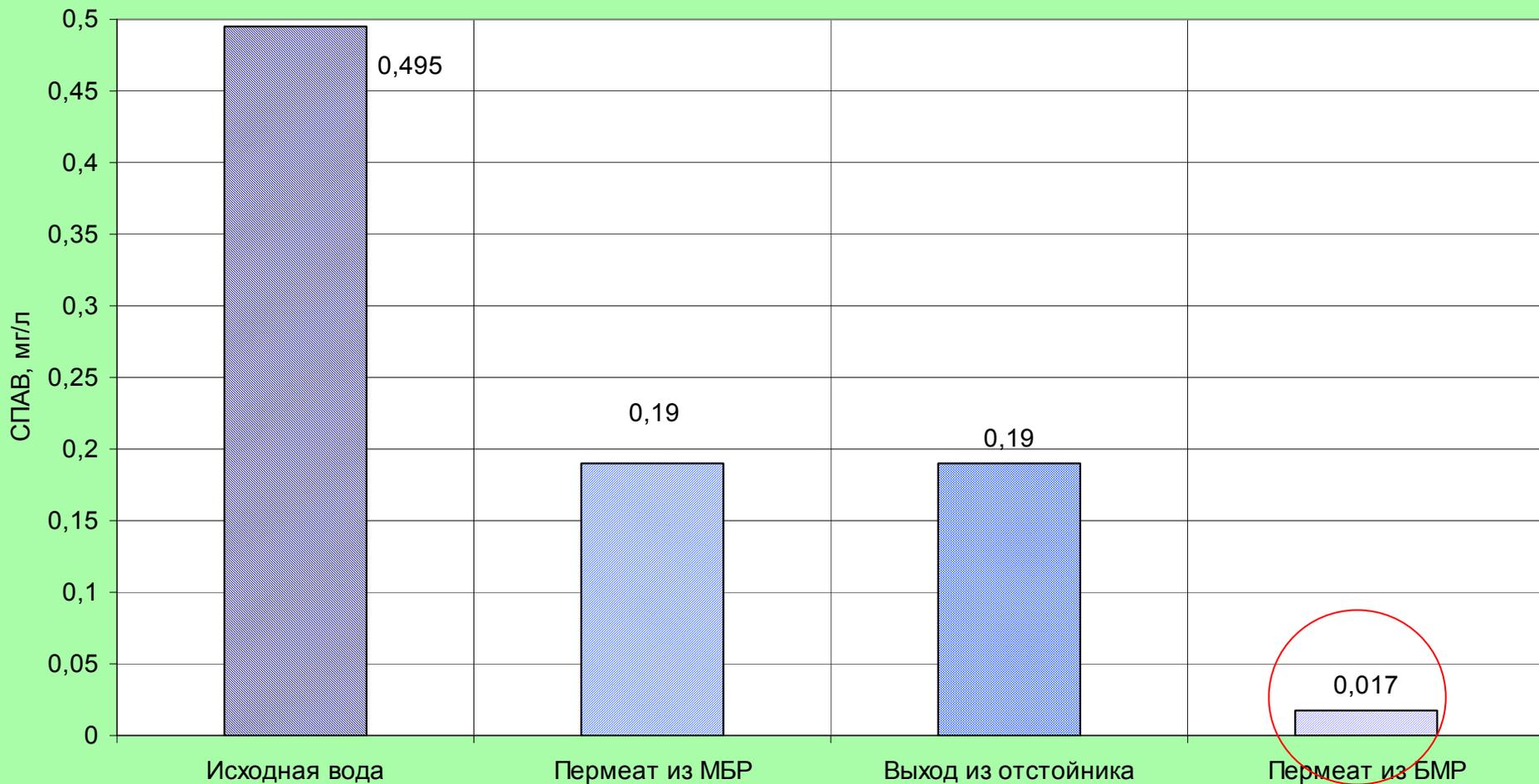
Эффективность удаления **фенола** в аэротенках, МБР и БМР

Рис.3. Эффективность снижения фенола в аэротенках, МБР и БМР (при средней концентрации фенола в исходной воде 2,8 мг/л)



Эффективность удаления СПАВ в аэротенках, МБР и БМР

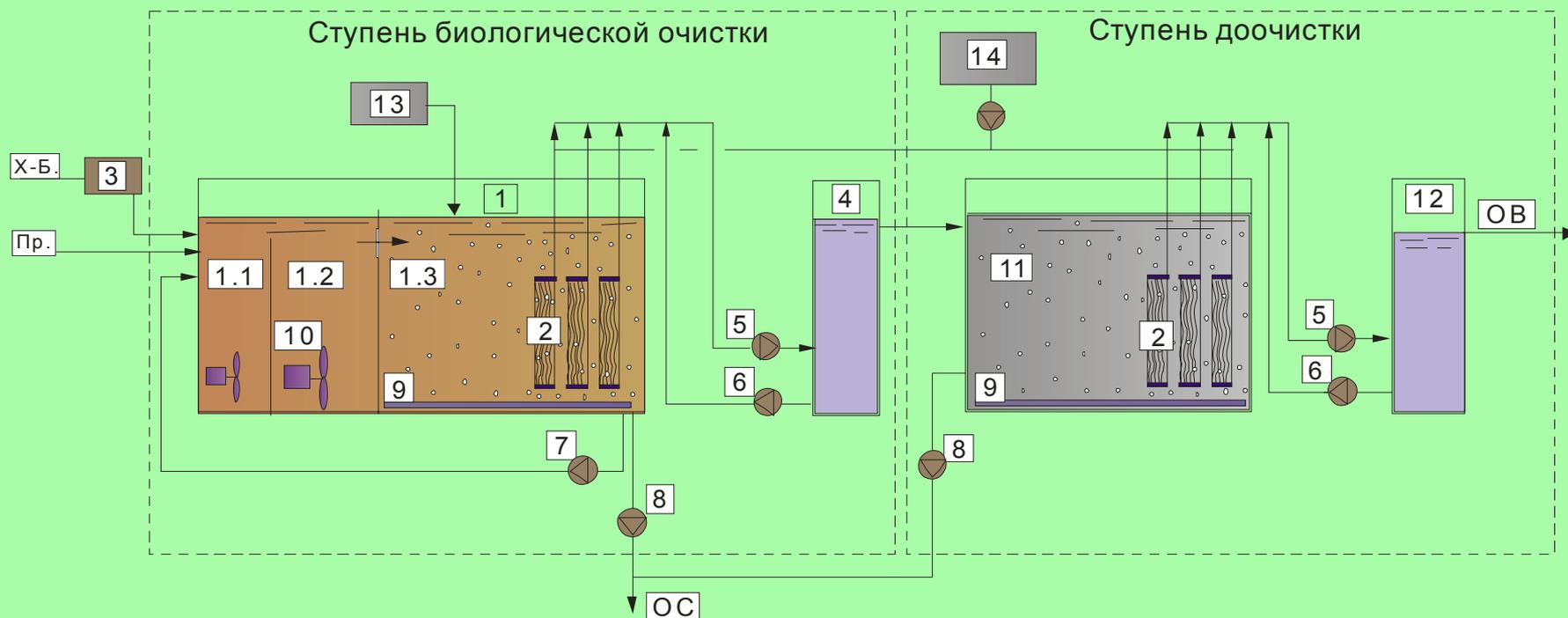
Рис.7.Снижение СПАВ в аэротенке, МБР и БМР



Сравнительные результаты работы аэротенка, МБР и БМР

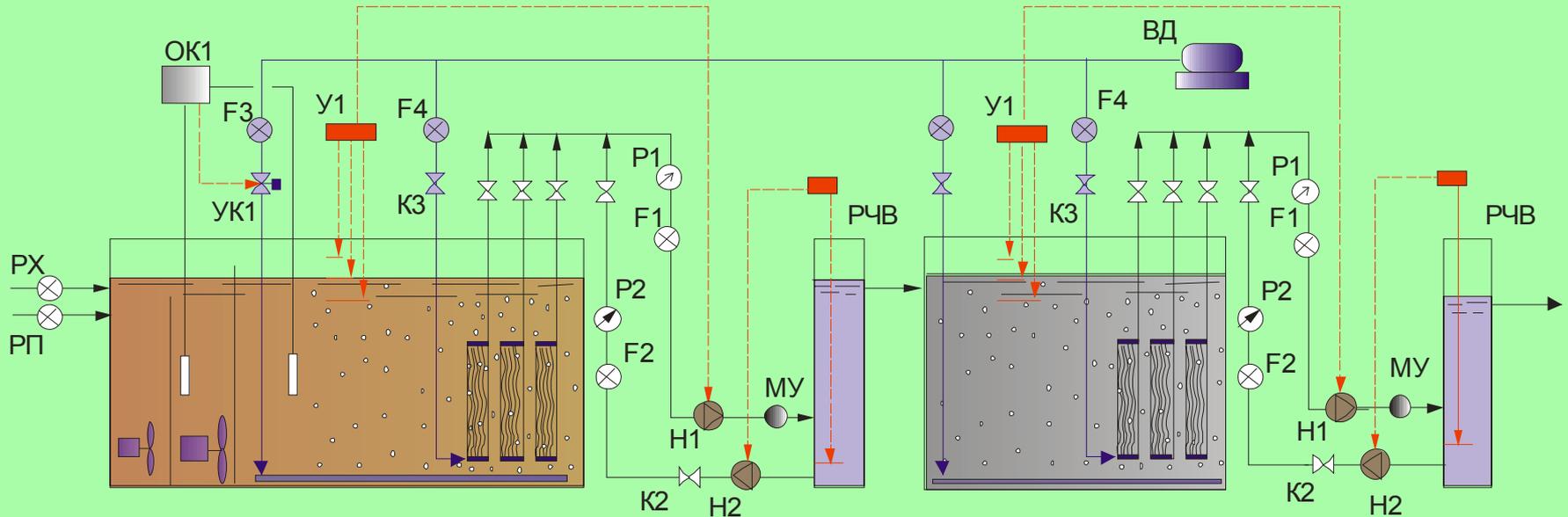
Показатели	Исходная вода	Выход из третичного отстойника (аэротенк)	Пермеат из МБР	Пермеат из БМР	ПДК
ХПК, мг/л	90 -145	40-55	28 -31	17 -25	
БПК, мг/л	50 -100	5,0 - 7,5	1,0 -1,5	0,5 – 0,8	3
Нефтепродукты, мг/л	6 - 22	0,6 -1,2	0,2 – 0,4	0,02 – 0,04	0,05
Фенол, мг/л	2,8 - 4,4	0,004 – 0,1	0,003-0,009	0,001-0,0014	0,001
СПАВ, мг/л	0,8 -1,3	0,1 – 0,2	0,1 - 0,19	0,01- 0,017	0,01
Азот аммонийный, мг/л	17-25	0,56 – 1,5	0,22-0,39	0,05- 0,2	0,39
Азот нитритный, мг/л	0,01 – 0,3	0,05 - 0,2	0,03 - 0,07	0,001-0,02	0,02
Азот нитратный, мг/л	0 – 3,0	3 -10	до 9,0	до 9,0	9,0
Взвешенные вещества, мг/л	27-40	10 -18	0	0	3

Принципиальная технологическая схема очистки сточных вод в МБР и БМР.



Исходный сток; Пр.- производственный сток; ОС- избыточный ил; ОВ- очищенная вода. 1 – аэротенк нитри-денитрификатор; 1.1 – зона дегазации; 1.2 – денитрификатор; 1.3 – нитрификатор; 2 – мембранный модуль; 3 – процеживатель; 4 – резервуар очищенной воды; 5 – насос откачки пермеата; 6 – насос подачи промывной воды; 7 – циркуляционный насос; 8 –насос откачки избыточного ила; 9 – система аэрации; 10 – система перемешивания; 11 – БМР; 12 – резервуар промывной воды; 13 – дозатор реагентов; 14 - узел химической промывки мембранных модулей.

Принципиальная схема автоматизации МБР и БМР



-  манометр
-  расходомер
-  вакуумметр
-  мутномер

-  управляемый клапан
-  датчик растворенного кислорода
-  воздуходувка

-  насосная группа
-  неуправляемый клапан
-  датчик уровня

***Очистка природных вод от
ксенобиотиков
биосорбционно-мембранным
методом***

- **Качество большинства водоисточников не отвечает нормативным требованиям и характеризуется повышенной окисляемостью, цветностью, а главным присутствием загрязнений антропогенного происхождения (нефтепродукты, фенолы, соединениями азота, и т. д), удаление которых до современных стандартов традиционными методами является серьезной проблемой.**
- **Из-за высокой степени антропогенного воздействия на водоисточники возникла крайняя необходимость в разработке новых технологических принципов, которые позволят обеспечить эффективность очистки природных вод до современных стандартов, но при более низких затратах.**

Рис.1. Схемы очистки воды: а - традиционная реагентная физико-химическая; б - безреагентная биосорбционно - мембранная технология

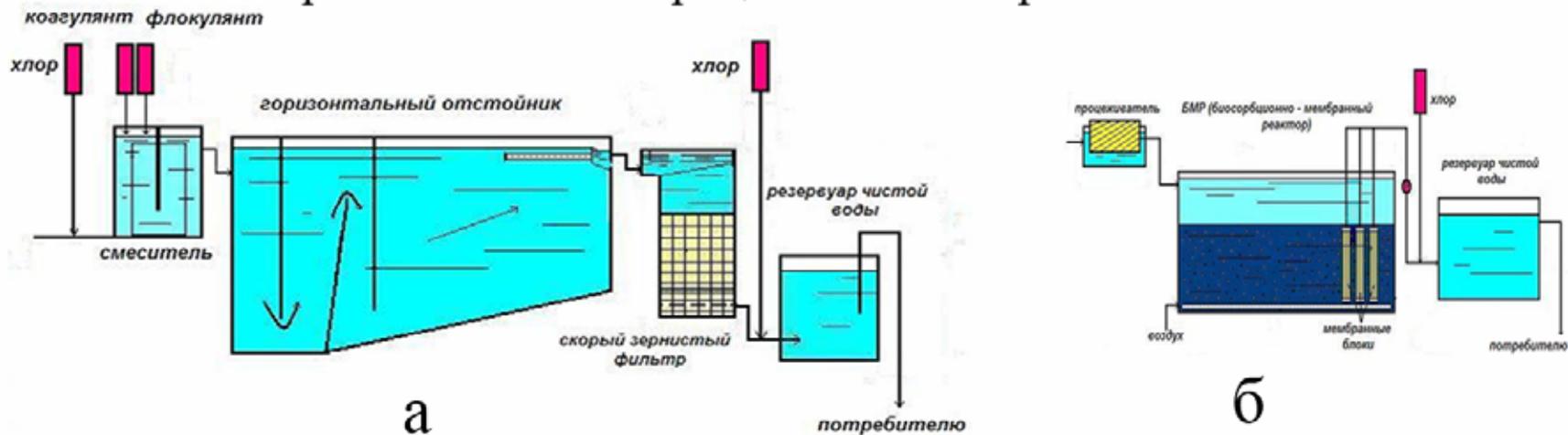
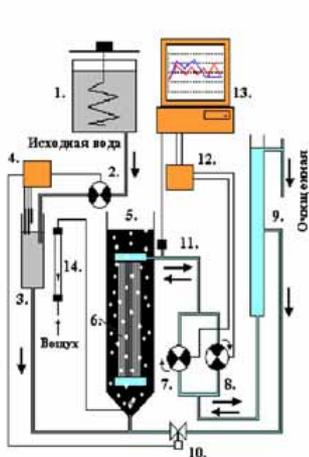


Рис.2. Общий вид лабораторного стенда



Рис.3. Принципиальная схема лабораторной установки



- 1-Резервуар исходной воды;
- 2-Насос - дозатор;
- 3-Приемная емкость;
- 4-Датчик уровня;
- 5-Мембранный реактор;
- 6-Мембранный блок;
- 7-Насос промывки мембран;
- 8-Насос откачки очищенной воды;
- 9-Резервуар промывной воды;
- 10-Электромагнитный клапан;
- 11-Дифманометр;
- 12-Блок-реле (управляемый с ПК);
- 13-Персональный компьютер (с платой сбора данных);
- 14-Ротаметр

Эффективность снижения нефтепродуктов на БМР и в процессе коагуляции.

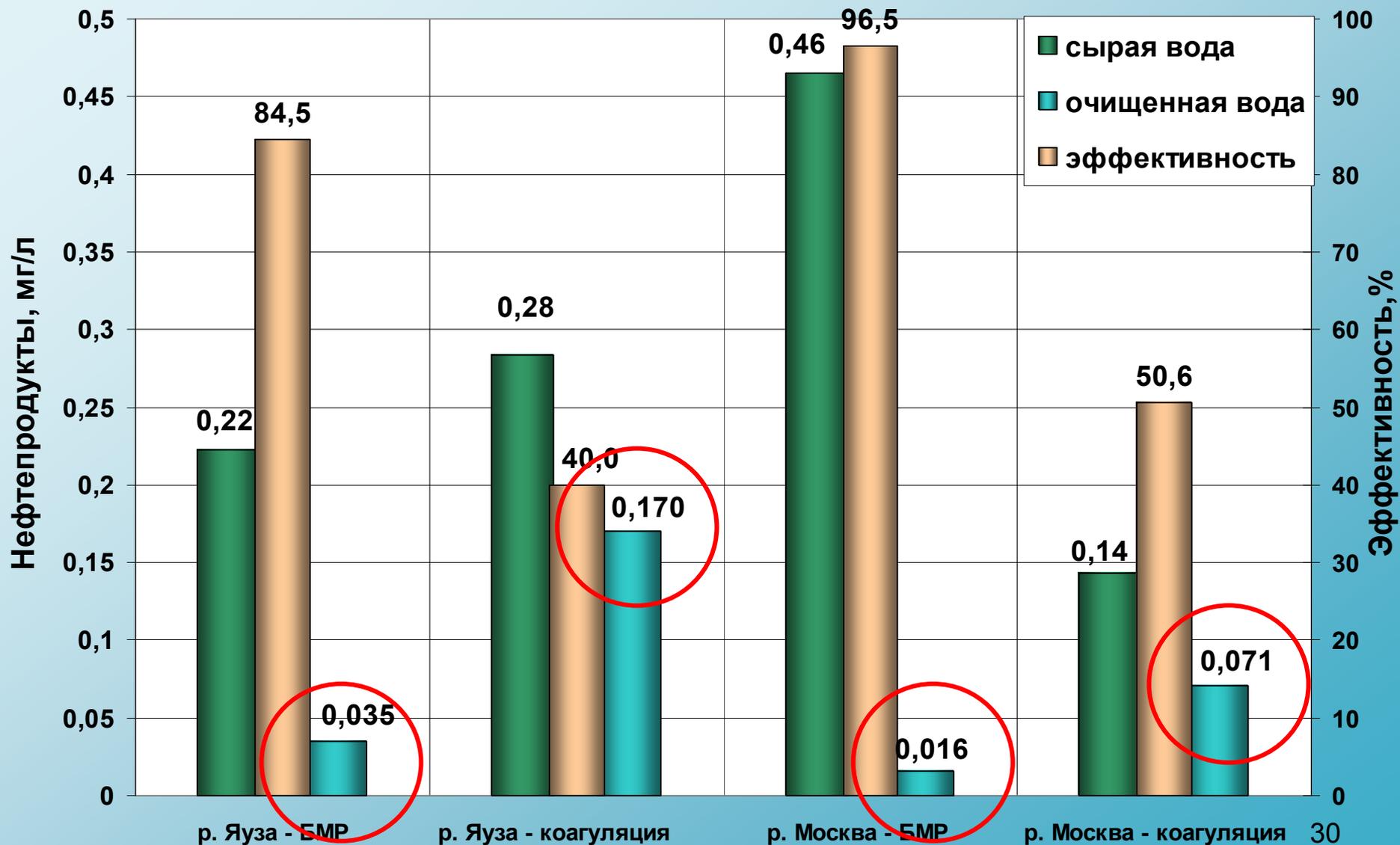


Рис. 7. Эффективность снижения цветности на БМР и в процессе коагуляции.

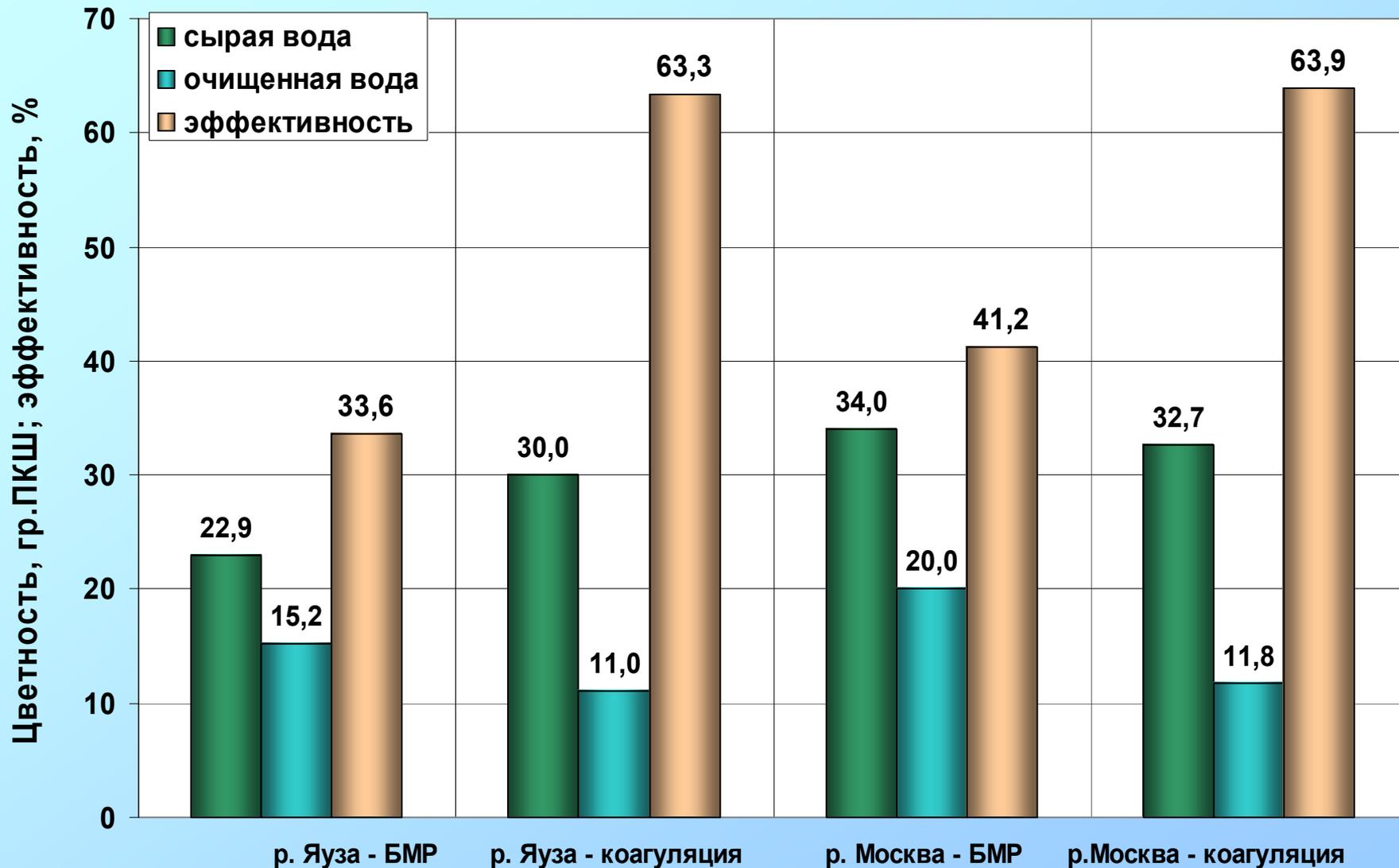


Рис. 6. Эффективность снижения ПО на БМР и при коагуляции.

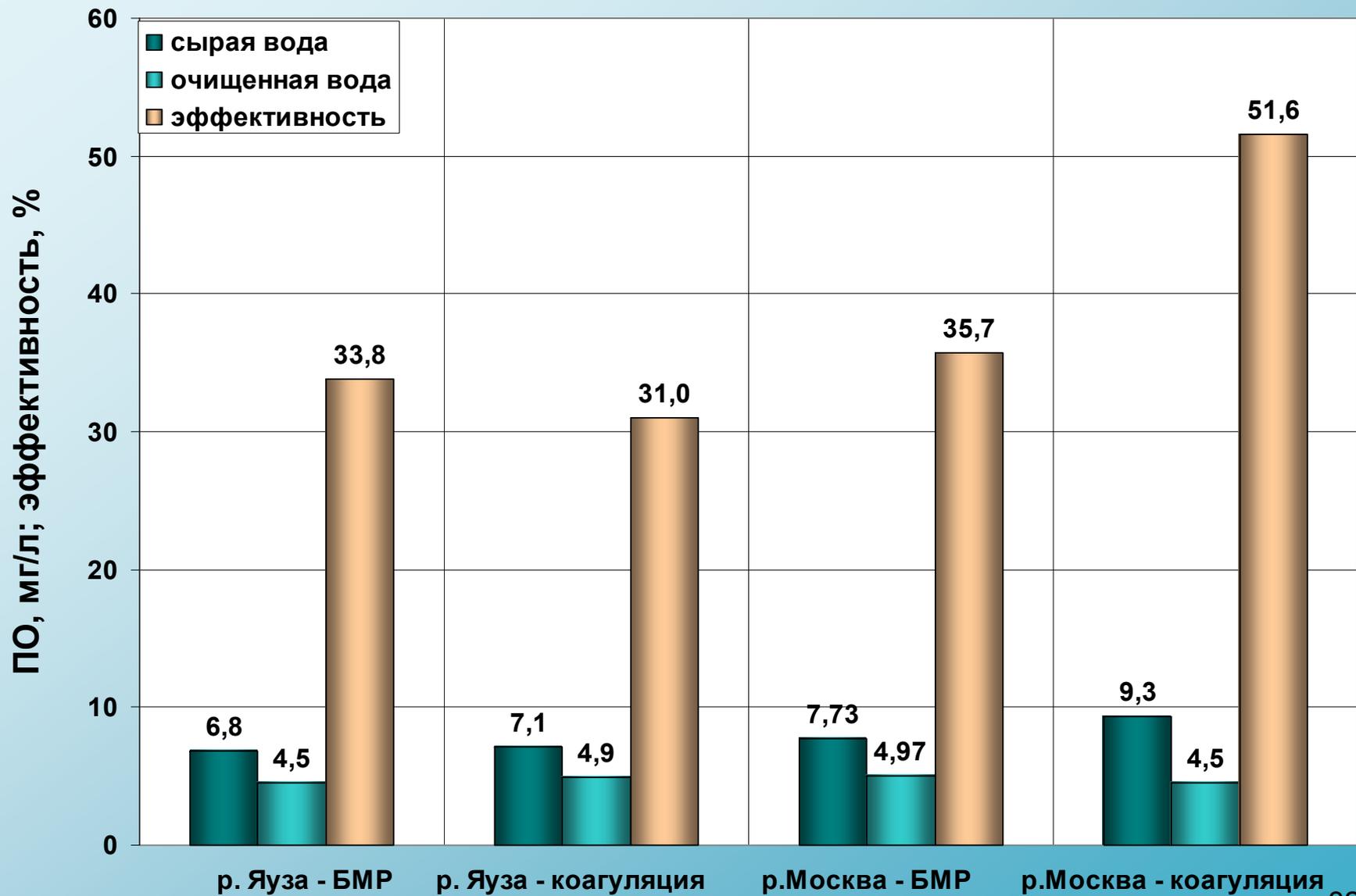
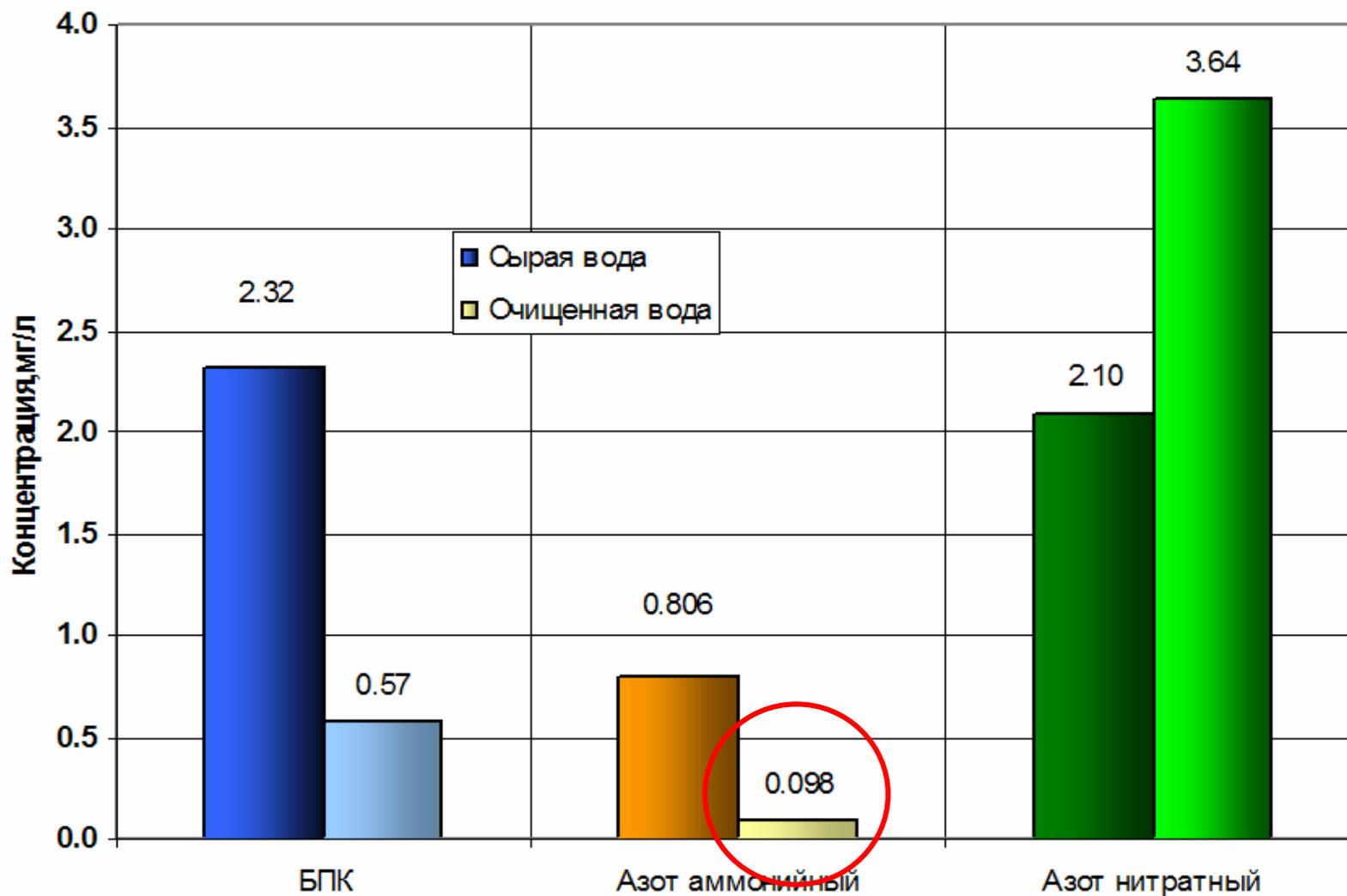


Рис.9. Снижение БПК и азота аммонийного в БМР



Эффективность снижения СПАВ коагуляцией и в БМР

Рис.2.3.4. Удаления АПАВ в БМР и коагуляцией

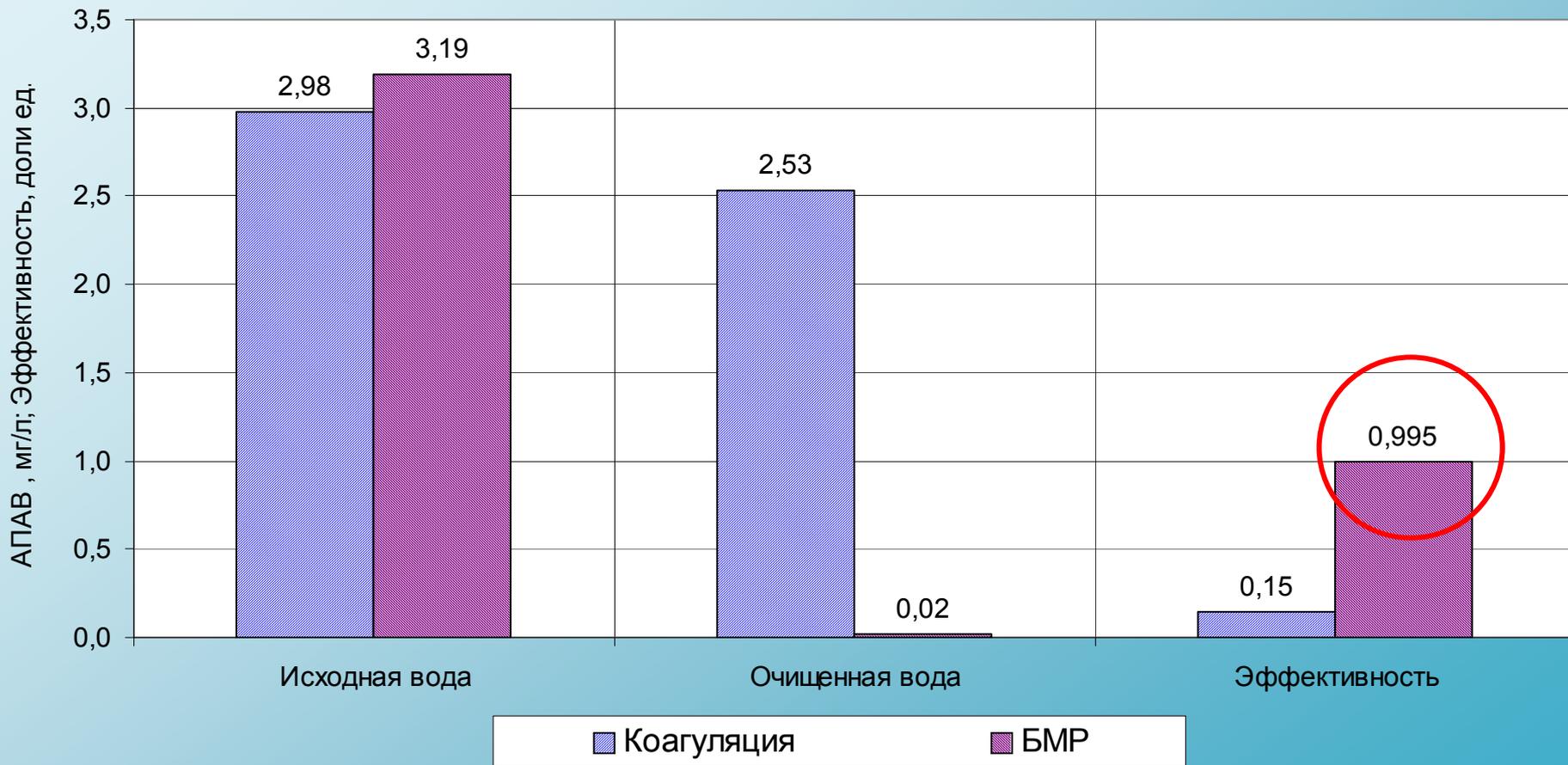
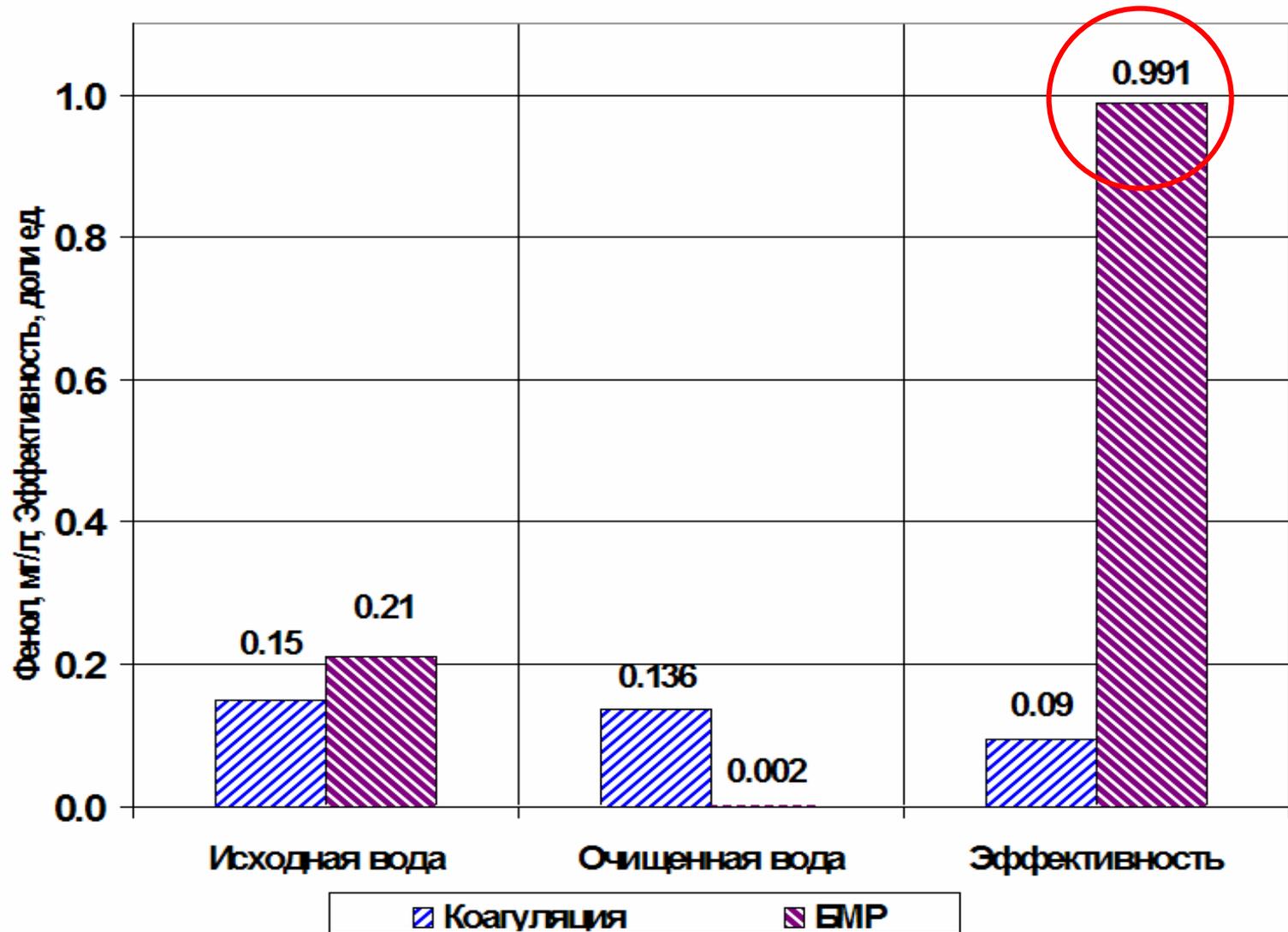
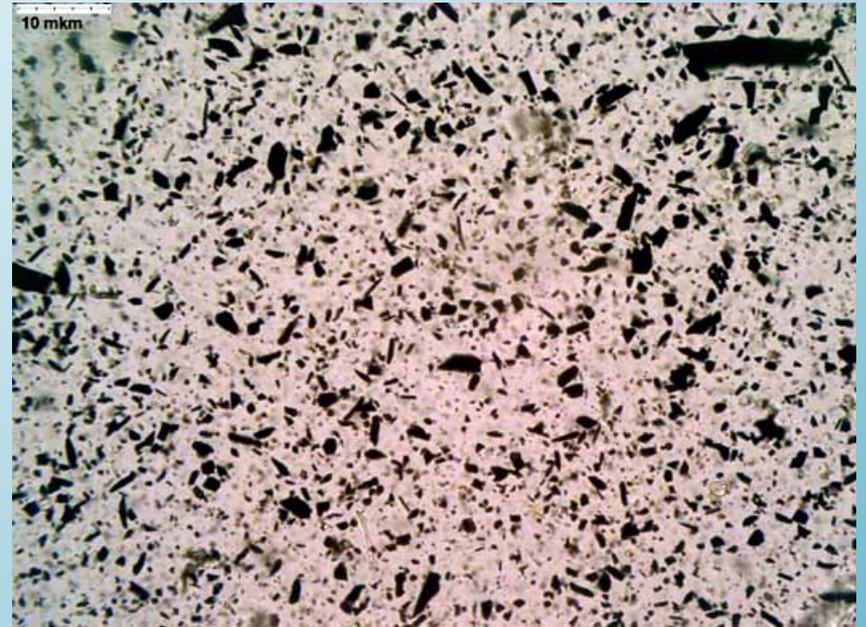


Рис. 8. Удаление фенола в БМР и коагуляцией

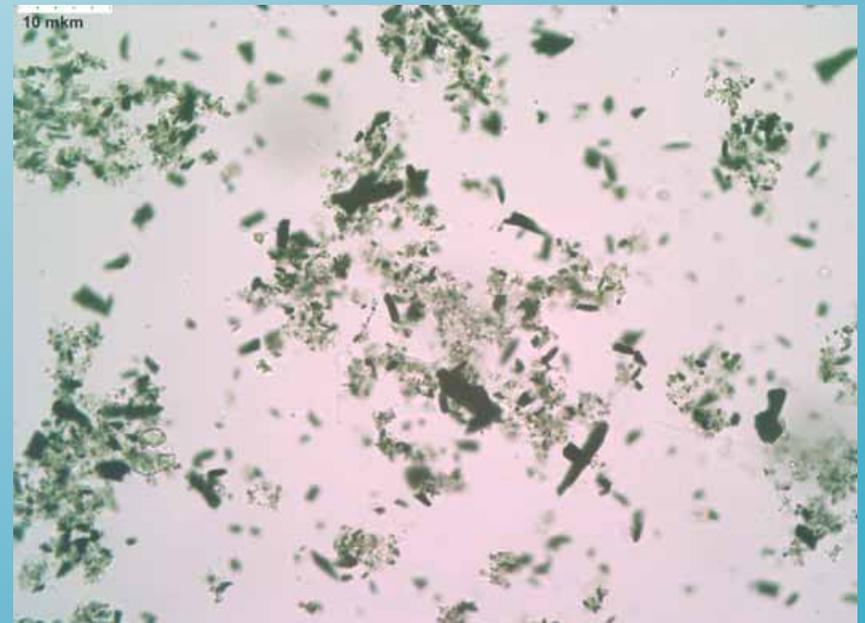


Интенсивный бактериальный рост хорошо виден на фото, при микроскопировании угольной смеси из БМР при увеличении 40х.

Из БМР с фенолом (через 40 суток)



Из БМР с АПАВ (через 120 суток)



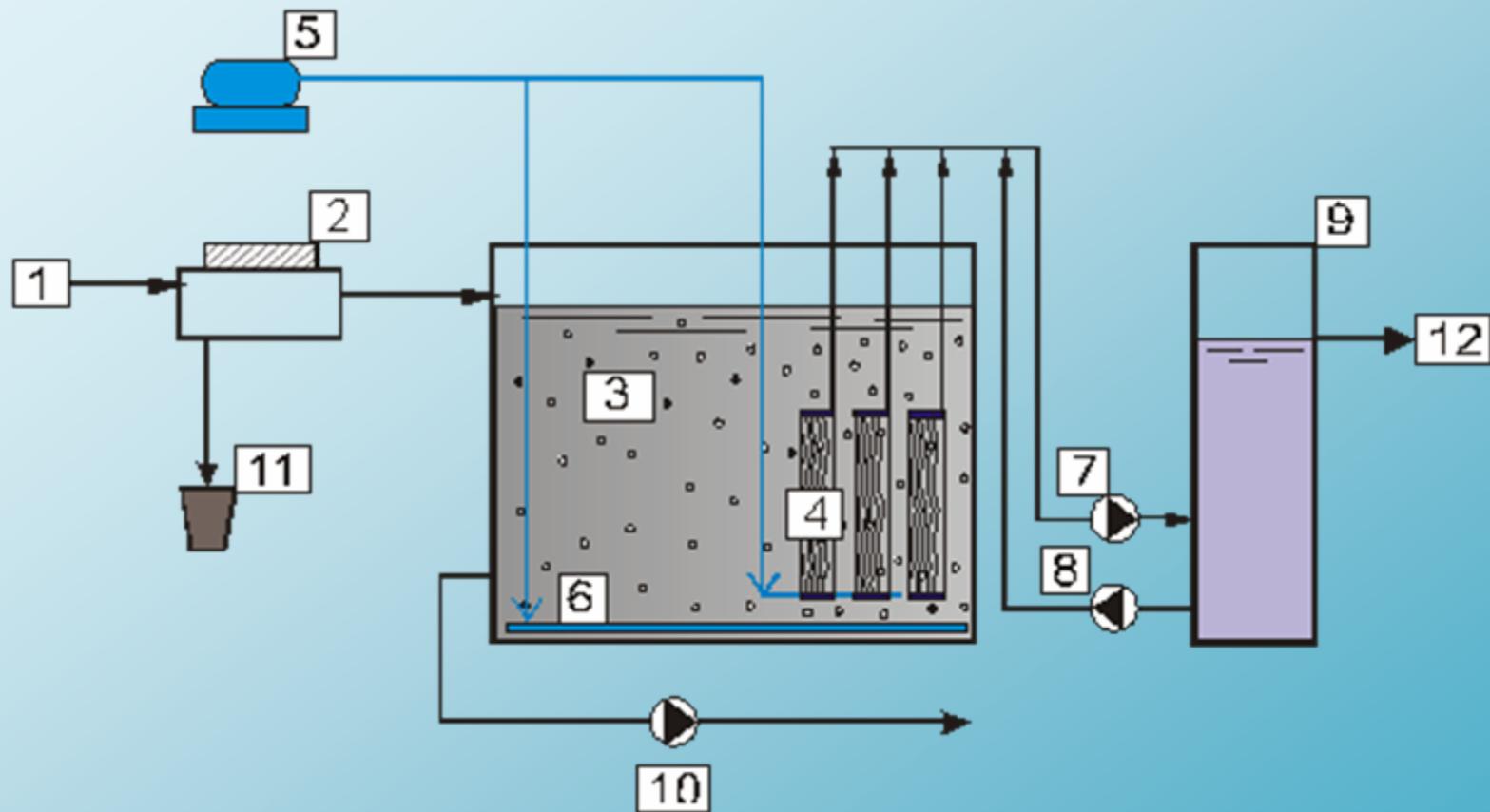
Усредненные сравнительные данные по составу сырой и очищенной воды р. Москвы и р. Яузы в БМР и коагуляцией.

Таблица 1

Показатели	БМР			Коагуляция			СанПиН 2.1.4.1074-01
	Сырая вода	Пермеат	Эффект, %	Сырая вода	Очищенная вода	Эффект, %	
Перманганатная окисляемость, мг/л	7,6-8,0	4,9-5,3	34-36	8,1-9,5	5,7-6,2	30-35	5
Цветность, град./	23-34	15-20	35-41	30-33	11-12	63-64	20
Нефтепродукты, мг/л	0,22-0,46	0,016-0,035	92-93	0,14-0,28	0,071-0,17	39-50	0,1(0,05)*
АПАВ, мг/л	до 3,0	0,02	99,5	до 3,0	2,5	15	0,5
Фенол, мг/л	0,21	0,001-0,002	99,1	0,15	0,136	9,3	0,001

* норматив ПДК для водоема рыбохозяйственного значения

Принципиальная технологическая схема очистки природных вод биосорбционно-мембранным методом.



1 – Подача исходной воды; 2 – Процеживатель; 3 – Биосорбционно-мембранный реактор; 4 – Мембранные модули; 5 - Воздуходувная станция; 6 – Система аэрации; 7 – Насос отвода пермеата; 8 – Насос промывки мембранных модулей; 9 – Резервуар очищенной воды; 10 – Насос отвода избыточной биомассы; 11 – Контейнер для отходов с процеживателя; 12 – Отвод очищенной воды на обеззараживание.

Исследования показали:

- Биосорбционно-мембранный метод обеспечивает **одновременное глубокое удаление, как ксенобиотиков из природных вод, так и соединений азота**, что позволяет на качественно новом уровне решать проблему приготовления питьевой воды в условиях антропогенного загрязнения водоисточников.
- Эффективность очистки природных вод по показателям перманганатной окисляемости и цветности близка к эффективности очистки методом коагуляции.
- **Удаление ксенобиотиков (нефтепродукты, АПАВ, фенол), а также азота аммонийного происходит в разы более эффективно, чем при коагулировании.**
- Использование БМР позволяет получить качество очищенной воды, удовлетворяющее современным требованиям СанПин 2.1.4.1074-01 по основным загрязняющим компонентам и ксенобиотикам.

Преимущества биосорбционно-мембранной технологии

- высокое качество очищенной воды
- возможность применения порошкообразных носителей (угли, цеолиты и др.).
- полное удаление взвешенных веществ
- отсутствие необходимости первичного хлорирования при водоподготовке

Заключение

- *Биосорбционно-мембранный метод открывает возможность эффективного использования современных биотехнологий в области очистки природных вод и глубокого удаления ксенобиотиков из производственных сточных вод.*
- *Использование БМР позволяет получить качество очищенной воды, удовлетворяющее требованиям СанПин по основным загрязняющим компонентам и загрязнениям антропогенного характера*
- *Применение БМР в технологических схемах водоподготовки позволит существенно сократить количество реагентов, за счет удаления природных загрязнений на БМР, отказаться от использования ступени глубокой очистки для удаления специфических загрязнений антропогенного характера*
- *На основании проведенных исследований получены кинетические зависимости окисления органических загрязнений, которые позволяют рассчитать установки БМР для любой заданной степени очистки.*
- .

- **Область применения** разработанных технологий МБР и БМР распространяется (включает) на станции подготовки питьевой воды в условиях сильного антропогенного загрязнения водоисточников, при очистке городских и производственных сточных вод (нефтеперерабатывающей, нефтехимической, химической и др.) отраслей промышленности. Особенно эффективно применение этих технологий при реконструкции и расширении существующих очистных сооружений.
- **Целесообразность продолжения работы** обусловлена неблагоприятным состоянием снабжения населения доброкачественной питьевой водой и сильным антропогенным загрязнением большинства поверхностных водоемов Российской Федерации. По своим характеристикам, разработанные технологии МБР и БМР займут существенное место в реализации разрабатываемой в настоящее время программы партии «Единая Россия» – «Чистая вода».
- **Для коммерциализации** разработанных технологий необходимо продолжить работы по доводке и отработке ряда технологических, технических и конструктивных элементов технологии, которые невозможно смоделировать на лабораторных стендах. Работа должна быть продолжена на пилотном производственном объекте в достаточно крупном масштабе, производительностью по воде 50 – 750 м³/сут.

Новизна проведенных исследований (разработок) состоит в том, что в основу разработанной технологии биосорбционно-мембранного реактора положен разработанный НИИ ВОДГЕО принципиально новый метод биосорбционного окисления трудноокисляемых и канцерогенных веществ (ксенобиотиков) – биосорбция, сущность которого состоит в совместной адсорбции активированным углем ксенобиотиков и экзоферментов микроорганизмов, их взаимодействии в микропористой структуре сорбента с образованием биоокисляемого продукта, его диффузии к поверхности зерна сорбента с последующим биологическим окислением биопленкой на поверхности зерна сорбента. Разработанная технология БМР совмещает биосорбционный метод в единый процесс с мембранным фильтрованием, что в условиях сильного антропогенного загрязнения водоисточников обеспечивает получение питьевой воды нормативного качества и очистку производственных .

- **Практическая значимость** разработки состоит в том, что при ее внедрении в водном хозяйства ЖКХ и промышленности в условиях сильного антропогенного загрязнения водоисточников обеспечивается получение питьевой воды, соответствующей современным стандартам, а при очистке городских и производственных сточных вод обеспечивается удаление ксенобиотиков (нефтепродукты, СПАВ, фенолы и др.) до современных стандартов на сброс очищенных сточных вод в водоемы.
- Аналогичных исследований в РФ не проводилось. Ни одной установки, работающей по этому принципу не существует

Спасибо за внимание