

На правах рукописи



Солкина Ольга Сергеевна

**БИОЛОГИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ПРЕДПРИЯТИЙ МОЛОЧНОЙ
ПРОМЫШЛЕННОСТИ С ПРИМЕНЕНИЕМ БИОМЕМБРАННОЙ ТЕХНОЛОГИИ**

05.23.04 – Водоснабжение, канализация, строительные системы охраны
водных ресурсов

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Пенза 2018

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Самарский государственный технический университет»

Научный руководитель: доктор технических наук, доцент
Степанов Сергей Валериевич

Официальные оппоненты: **Залетова Нина Анатольевна**
доктор технических наук, профессор, ФГБОУ
ВО «Национальный исследовательский
Московский государственный строительный
университет», профессор кафедры
«Водоснабжение и водоотведение»

Баженов Виктор Иванович
доктор технических наук, профессор, ЗАО
"Водоснабжение и водоотведение,
исполнительный директор

Ведущая организация **ФГБОУ ВО "Нижегородский
государственный архитектурно-
строительный университет" (г. Нижний
Новгород)**

Защита состоится "18" мая 2018 г. в 16 ч. 00 мин. на заседании диссертационного совета Д 212.184.02, созданного на базе ФГБОУ ВО «Пензенский государственный университет архитектуры и строительства», по адресу: 440028, г. Пенза, ул. Германа Титова, д. 28, корп. 1, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Пензенского государственного университета архитектуры и строительства и на сайте <http://dissovet.pguas.ru/>

Автореферат разослан "___" _____ 2018 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета



Бикунова Марина Викторовна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность избранной темы. В настоящее время в Российской Федерации происходит повсеместное расширение действующих и строительство новых предприятий молочной промышленности. Сточные воды предприятий данной отрасли характеризуются высокой концентрацией загрязнений, их очистка является сложной технической и научной задачей. Имеющиеся канализационные очистные сооружения, как правило, не обеспечивают достижение соответствующих нормативов, что существенно нарушает работу муниципальных сооружений биологической очистки и приводит к загрязнению окружающей среды. Положительный опыт эксплуатации мембранных биореакторов (МБР) на предприятиях различных отраслей промышленности при многократном увеличении концентрации активной биомассы и полном удержании микроорганизмов в биореакторах, исключении ступеней отстаивания и фильтрования, показывает целесообразность применения данной технологии на предприятиях молочной промышленности. Все это свидетельствует об актуальности исследований в области биологической очистки сточных вод предприятий молочной промышленности.

Степень разработанности темы. Основные принципы расчета процессов биологической очистки разработаны С.В. Яковлевым, Т.А. Карюхиной, И.В. Скирдовым, В.Н. Швецовым, А.А. Бондаревым, К.М. Морозовой и др. Качественный и количественный состав сточных вод, поступающих от предприятий молочной промышленности, изучен в работах С.М. Шифрина, В.Н. Самохина, Г.В. Иванова и др. В ряде работ НИИ ВОДГЕО и АСА СамГТУ исследованы процессы биологической, в том числе биомембранной очистки хозяйственно-бытовых и производственных сточных вод. Однако применение биомембранной технологии для очистки сточных вод молокозаводов ранее не изучалось. Кроме того, состав сточных вод предприятий молочной промышленности в последние годы существенно изменился. Технологические и кинетические параметры процессов, протекающих при очистке сточных вод

предприятий данного профиля, как в аэротенках, так и в МБР, в современной литературе отсутствуют.

Цель проводимых исследований – обоснование и разработка эффективной технологии биологической очистки сточных вод предприятий молочной промышленности с применением МБР.

Для достижения цели были поставлены следующие **задачи**:

1. Исследовать качественный состав сточных вод молокозаводов и обосновать применение технологии мембранного биореактора для очистки сточных вод предприятий молочной промышленности.

2. Выявить характер влияния предварительной физико-химической очистки сточных вод на последующую биологическую очистку в МБР.

3. Определить основные технологические параметры, кинетические константы и коэффициенты биологической очистки сточных вод предприятий молочной промышленности в мембранном биореакторе, обеспечивающие их эффективную очистку.

4. Выявить степень воздействия количества применяемых при химических промывках мембран реагентов на биологические процессы в мембранном биореакторе.

5. Разработать технологию очистки сточных вод предприятий молочной промышленности с применением мембранного биореактора.

6. Разработать методику расчета сооружений биологической очистки сточных вод предприятий молочной промышленности по биомембранной технологии, апробировать в производственных условиях соответствие научных положений и технологических разработок и выполнить технико-экономическую оценку предлагаемых решений.

Объект и предмет исследования. Объектом исследования являются сточные воды предприятий молочной промышленности. Предмет исследования – технологии биологической очистки сточных вод предприятий молочной промышленности в мембранном биореакторе.

Научная новизна.

1. Определены основные технологические параметры, кинетические константы и коэффициенты биологической очистки сточных вод предприятий молочной промышленности в мембранных биореакторах.

2. Установлен тип и найдены константы субстратного торможения процессов биологической очистки сточных вод предприятий молочной промышленности в условиях применения предварительной физико-химической очистки и без нее.

3. Экспериментально установлена возможность снижения субстратного торможения процесса биологической очистки сточных вод предприятий молочной промышленности, прошедших физико-химическую очистку, за счет увеличения концентрации ила в мембранном биореакторе.

Теоретическая и практическая значимость работы.

1. Предложены математические зависимости для определения скорости окисления органических веществ, нитрификации и денитрификации в мембранном биореакторе.

2. На основании проведения кинетических исследований показана целесообразность биологической очистки сточных вод молокозаводов без предварительной обработки коагулянтами и флокулянтами.

3. Разработаны технологические схемы биологической очистки сточных вод предприятий молочной промышленности с использованием биомембранной технологии с нитри- денитрификацией, исключаяющие стадию реагентной обработки коагулянтами и флокулянтами.

4. Разработана методика расчета мембранных биореакторов, предназначенных для очистки сточных вод предприятий молочной промышленности с применением полученных зависимостей и констант, позволяющая рассчитать эти сооружения до заданной степени очистки и впервые изучена степень воздействия количества применяемых при химических

промывках мембран реагентов на биологические процессы в мембранном биореакторе.

Методология и методы диссертационного исследования.

Методика исследований базируется на комплексном подходе, включающем изучение литературных источников, экспериментальные исследования, математические методы обработки результатов, технико-экономический анализ. Методологической базой исследования являлись метод определения кинетических констант в уравнениях ферментативных реакций в контактных условиях и метод непрерывно-проточного культивирования в биореакторе. Эмпирическую базу исследования составили лабораторные и пилотная экспериментальные установки, существующие очистные сооружения Маслозавода "Пестравский", Чекмагушевского и Никольского молокозаводов и цеха молочной продукции санатория "Ульяновсккурорт".

Личный вклад автора в полученные научные результаты, включенные в диссертацию, состоит в формулировке цели и задач исследований, разработке методики эксперимента и его проведении, обработке и анализе полученных результатов, формулировании выводов, расчете технико-экономических показателей и внедрения полученных результатов на действующем предприятии.

Положения, выносимые на защиту:

1. Определение кинетических коэффициентов и констант биохимических процессов окисления органических веществ, нитрификации и денитрификации при очистке сточных вод предприятий молочной промышленности в мембранном биореакторе.

2. Технология биологической очистки сточных вод предприятий молочной промышленности в мембранных биореакторах с нитри-денитрификацией без предварительной физико-химической очистки.

3. Методика расчета мембранных биореакторов для очистки сточных вод предприятий молочной промышленности.

4. Техничко-экономическое обоснования применения мембранных биореакторов для очистки сточных вод молокозаводов.

Достоверность полученных результатов подтверждается большим объемом и длительностью экспериментальных исследований как на модельных, так и на реальных сточных водах предприятий молочной промышленности, сходимостью расчетных и экспериментальных результатов, применением поверенных приборов, стандартизированных методов измерений и анализа, статистической обработкой результатов. Обоснованность выводов подтверждается сходимостью экспериментальных результатов, полученных на моделях и натурных установках.

Апробация результатов. Основные результаты работы были доложены на 71, 73 и 74 научно-технических конференциях АСА СамГТУ (ранее СГАСУ) «Актуальные проблемы в строительстве и архитектуре. Образование. Наука. Практика», г. Самара, 2014, 2016 и 2017 гг.; 6-й российско-германской неделе молодого ученого "Urban studies: the city of the future", г. Москва, 2016 г., IX Международной научно-практической конференции "Техновод", г. Ростов, 2016 г., конференции, посвящённой памяти академика РАН С.В. Яковлева, г. Москва, 2017 г., международной конференции «Канализационные очистные сооружения: реконструкция, новое строительство, эффективная эксплуатация», г. Москва, 2017 г., 9-й международной конференции "The efficient use and management of urban water", Великобритания, 2017 г.

Реализация работы.

Результаты диссертационной работы внедрены: при разработке регламента и наладке технологического режима очистных сооружений производительностью 200 м³/сут на молокозаводе "Сут-Булак" в республике Киргизия, при изготовлении установок локальной очистки сточных вод молокозаводов "Сармич" в республике Мордовия и "Казьминский" Ставропольского края производительностью 600 и 900 м³/сут соответственно; в виде рекомендаций по модернизации сооружений локальной очистки и

строительства сооружений биологической очистки по технологии МБР производительностью 500 м³/сут маслозавода "Пестравский" Самарской области; а также в учебном процессе АСА СамГТУ. Расчетный годовой технико-экономический эффект предлагаемой технологии составил 4 млн.руб./год в ценах 2017 г.

Публикации.

По теме диссертации опубликовано 11 научных работ, в том числе 1 в базе данных SCOPUS, 3 в изданиях, входящих в перечень ВАК.

Структура и объем работы.

Диссертация общим объемом 140 страниц состоит из введения, 5 глав и приложения, содержит 19 таблиц и 51 рисунок. Список литературы включает 122 наименования отечественных и зарубежных авторов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулирована цель и задачи исследований, научная новизна и практическая значимость работы, а также основные положения диссертации, вынесенные на защиту.

В первой главе рассмотрены особенности состава сточных вод предприятий молочной промышленности и выявлена целесообразность разработки классификации по технологии основного производства. Определена неэффективная работа сооружений биологической очистки сточных вод молокозаводов и необходимость модернизации их для полного окисления органических веществ, нитрификации, денитрификации и исключения выноса биомассы из вторичных отстойников. Выявлена перспективность применения мембранных биореакторов на предприятиях молочной промышленности.

Во второй главе представлены методики проведения исследований.

На основании анализа данных о составе сточных вод действующих предприятий молочной промышленности была разработана их классификация по типу выпускаемой продукции, режимам мойки технологического оборудования и трубопроводов и методам переработки сыворотки. Определено,

что для предприятий с автоматизированной мойкой оборудования концентрация взвешенных веществ составляет 300-360 мг/л, а при использовании ручной мойки достигает 1000 мг/л. Концентрация органических веществ по ХПК и БПК_{полн} на заводах цельномолочной продукции при автоматизированной мойке находится в пределах 1500-1700 и 980-1300 мг/л соответственно, а при ручной мойке в среднем составляет соответственно 3800 и 1600 мг/л. Для сыроваренных заводов со сбросом сыворотки в канализацию ХПК достигает 2150 мг/л, а при переработке сыворотки - 580-760 мг/л. Для всех предприятий концентрация жиров находится в диапазоне 5-50 мг/л. Разработанная классификация позволила обосновать качественный состав модели сточных вод для проведения экспериментов: БПК_{полн} - 480-960 мг/л, азот аммонийный - 24-96 мг/л, азот нитратный - 0-40 мг/л, фосфор фосфатов - 4,8-9,6 мг/л. Концентрации азота принимались в более широком диапазоне, чем на действующих предприятиях, для возможности описания процессов нитрификации и денитрификации.

Для обработки результатов исследований технологии биологической очистки сточных вод предприятий молочной промышленности, описания и анализа биологических процессов использовались фундаментальные закономерности ферментативной кинетики.

С учетом влияния концентраций субстрата и активного ила в отсутствии ингибирования токсикантами и субстратом, при постоянных значениях температуры и pH, общее уравнение удельной скорости аэробной деструкции принимает вид:

$$\rho = \frac{\rho'_{max} S}{S + K_m} \left(\frac{1}{1 + \varphi a_i} \right), \quad (1)$$

где ρ'_{max} – максимальная скорость биологических процессов при концентрации ила $a_i \rightarrow 0$, мг/(г·ч); S – концентрация субстрата, мг/л; K_m – константа Михаэлиса, мг/л; a_i – концентрация активного ила, г/л; φ – коэффициент ингибирования продуктами метаболизма активного ила, л/г.

Зависимость скорости аэробной конверсии от pH предлагается рассчитывать по модифицированной формуле:

$$\rho_{(pH)} = \rho_{\max(pH_{\text{опт}})} \cdot \frac{K_{pH}}{K_{pH} + 10^{|pH_{\text{опт}} - pH|} - 1}, \quad (2)$$

где K_{pH} – рН-константа, $pH_{\text{опт}}$ - оптимальное значение рН.

Изучение технологии биологической очистки сточных вод предприятий молочной промышленности проводилось при использовании двух методик: лабораторные исследования в контактных условиях и исследования в динамических условиях на пилотной установке на модельных и реальных сточных водах в условиях их нестационарного состава.

Эксперименты в контактных условиях проводились для изучения кинетики окисления органических веществ в сточных водах при наличии в них компонентов, отличающихся по своей способности к биоокислению, а также для изучения кинетики процессов в мембранных биореакторах, работающих при высоких дозах ила. Методика эксперимента заключалась в определении скорости окисления органических веществ по убыли концентрации растворенного кислорода в исследуемой пробе, состоящей из сточной и фоновой (очищенной) воды и активного ила. Измерение концентрации растворенного кислорода и температуры производилось оксиметром Ох1 3310 фирмы WTW. Перемешивание иловой смеси в исследуемой пробе проводилось магнитной мешалкой, скорость вращения якоря регулировалась для предотвращения образования воронки, способствующей насыщению кислородом пробы.

Эксперименты в динамических условиях были выполнены на пилотной установке МБР (рисунок 1), которая состояла из приемной камеры емкостью 200 л, снабженной лопастной мешалкой, аноксидной зоны (денитрификатора) объемом 9 л, аэробной зоны объемом 70 л, компрессора, насосов подачи исходных сточных вод, отвода пермеата, рециркуляции иловой смеси из аэробной зоны в денитрификатор. В аэробной зоне располагался плоскорамный мембранный элемент компании SINAP площадью 0,25 м² с размером пор 0,1 мкм.

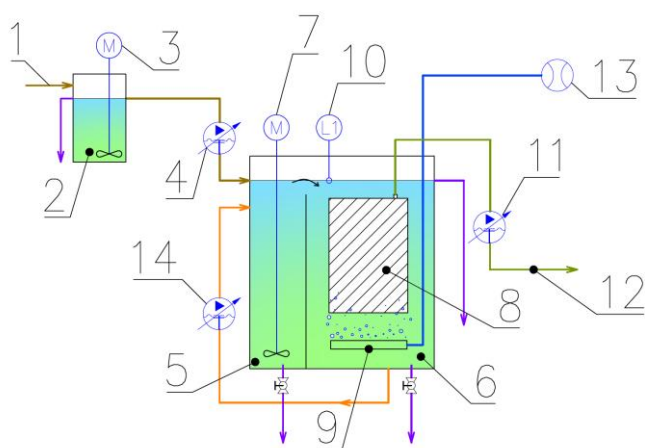


Рисунок 1 – Схема пилотной установки МБР: 1 - подводящий трубопровод; 2 - приемная камера; 3 – мешалка приемной камеры; 4 - насос подачи исходной воды; 5 - аноксидная зона (денитрификатор); 6 –аэробная зона; 7 - мешалка денитрификатора; 8 - мембранный модуль; 9 - аэратор; 10 - датчик уровня; 11 - насос отвода пермеата; 12 - отводящий трубопровод; 13 - компрессор; 14 - насос рециркуляции

В третьей главе представлены результаты экспериментальных исследований по биологической очистки сточных вод предприятий молочной промышленности на модели сточных вод.

Исследования на пилотной установке проводились в течение четырех месяцев. Диапазоны изменения качественного состава модельного стока и очищенной воды в ходе эксперимента представлены в таблице 1.

Таблица 1

Качественный состав исходной воды и пермеата в ходе эксперимента

Параметр	Исходная вода			Пермеат		
	Минимум	Максимум	Среднее	Минимум	Максимум	Среднее
БПК _{полн} , мг/л	480	1060	738	1	35	7,4
Азот аммонийный, мг/л	15,9	96	58,9	<0,05	4	0,5
Азот нитратов, мг/л	<0,05	11,4	3,3	<0,05	20,1	7,2
Доза ила, г/л	0,8	14	6,1	-	-	-
Иловый индекс, мл/г	33	151	87	-	-	-

Полученные результаты позволили установить увеличение окислительной мощности биореактора в 1,7 раза при повышении концентрации активного ила с 3 до 9 г/л, что возможно лишь с применением технологии МБР (рисунок 2).

В ходе экспериментов на пилотной установке МБР и кинетических опытов в контактных условиях, проведенных на модельных сточных водах молокозавода, были определены коэффициенты ингибирования продуктами метаболизма активного ила ϕ , которые составили, л/г: для окисления органических веществ по БПК_{полн} - 0,39, для нитрификации - 0,19, для денитрификации - 0,22 (рисунок 3); величины температурных констант

уравнения Вант-Гоффа χ , град⁻¹ для аэробной гетеротрофной конверсии - 0,091, для нитрификации - 0,096 и для денитрификации - 0,13 (рисунок 4).

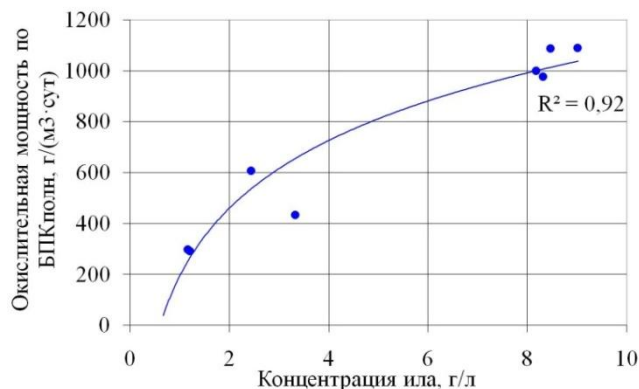


Рисунок 2 – Зависимость окислительной мощности биореактора от дозы активного ила

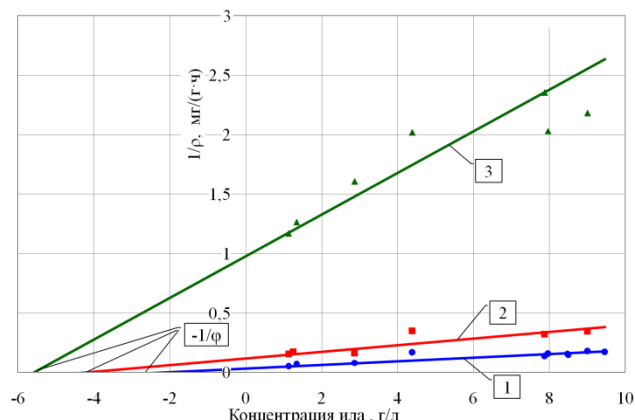


Рисунок 3 – Определение коэффициента ϕ графоаналитическим методом для окисления органических веществ по БПК_{полн} (прямая 1), денитрификации (прямая 2) и нитрификации (прямая 3)

Проведенные исследования в диапазоне рН от 5,5 до 8 позволили установить зависимость скорости окисления органических веществ от рН. Определено, что рН_{опт} для сточных вод молокозаводов составляет 6,9 при рН-константе 150.

Экспериментально определены кинетические зависимости для окисления органических веществ, нитрификации и денитрификации в МБР при температуре 25°C и рН 6,9, приведенные к дозе ила 8 г/л (рисунки 5-7).

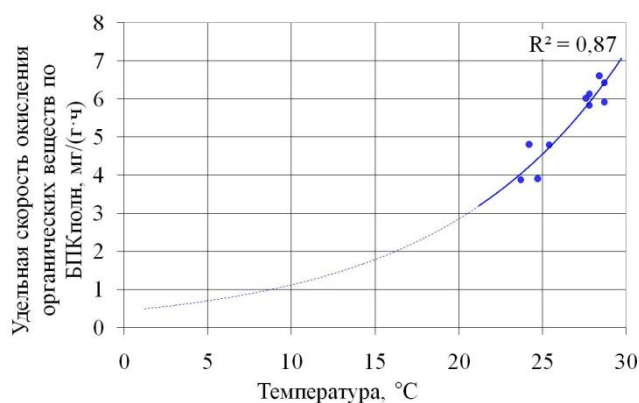


Рисунок 4 – Зависимость удельной скорости окисления по БПК_{полн} от температуры

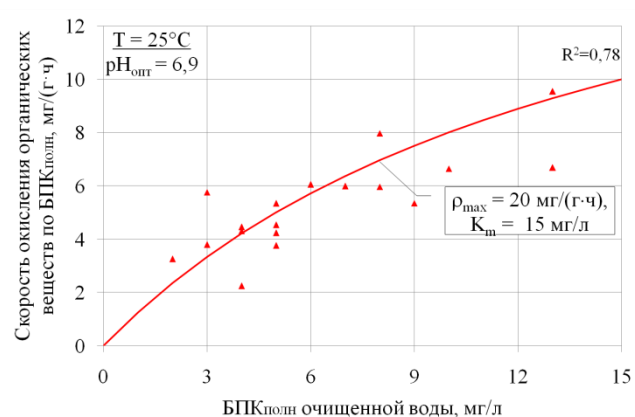


Рисунок 5 – Кинетика окисления органических веществ по БПК_{полн}

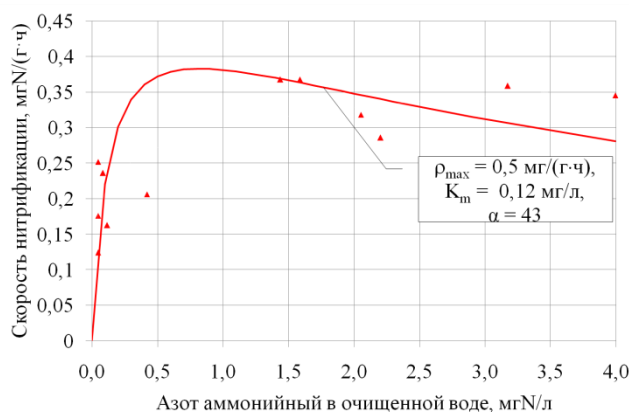


Рисунок 6 – Кинетика нитрификации

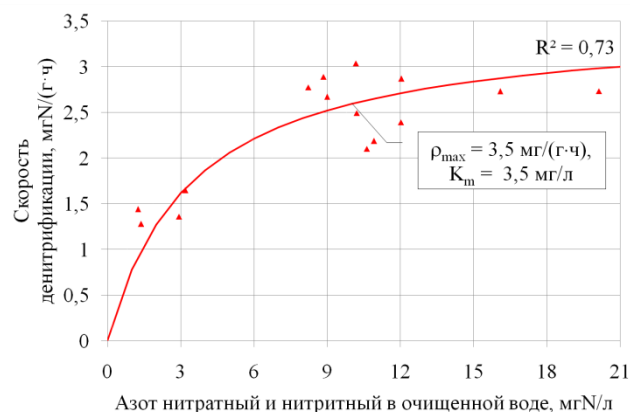


Рисунок 7 – Кинетика денитрификации

В ходе эксперимента на пилотной установке определено, что при очистке сточных вод молокозавода в МБР с дозой ила 7-9 г/л и удельном потоке $0,36 \text{ м}^3/(\text{сут} \cdot \text{м}^2)$, соответствующем обычному режиму эксплуатации плоскораменных мембран, продолжительность работы установки без химических промывок и повышения ТМД более 5 м вод.ст. возможна до двух месяцев.

Влияние химических промывок "in-line" на биологические процессы в мембранном биореакторе было изучено при концентрации активного хлора 5-40 мг/л и лимонной кислоты 5-20 мг/л в смеси адаптированного активного ила и модельного стока. Отметим, что в промышленном МБР с установкой мембранных кассет в аэротенке, расчетные концентрации активного хлора и лимонной кислоты, поступающих в биореактор при промывке, составят 11,2 и 5,6 мг/л соответственно. Эти значения получены из условия полного смешения поступающего раствора и иловой смеси. Следует учитывать, что при использовании гипохлорита натрия фактическая концентрация активного хлора будет ниже за счет его потребления на окислительные процессы.

Установлено, что промывка мембран лимонной кислотой с концентрацией раствора 1000 мг/л и концентрацией кислоты в реакторе 5-20 мг/л уменьшает скорость биохимических процессов лишь за счет снижения pH. Токсичность лимонной кислоты не проявляется при pH иловой смеси выше 6,8.

При промывке мембран раствором гипохлорита натрия с концентрацией 2000 мг/л по NaOCl и получением концентрации активного хлора в реакторе 6,6-12,8 мг/л наблюдается конкурентное торможение скорости окисления

органических веществ с практически полным подавлением биохимических процессов при концентрации активного хлора свыше 26,1 мг/л.

Продолжительность восстановления первоначальной скорости окисления органических веществ в МБР, после завершения промывки in-line с концентрацией активного хлора в реакторе 6,6 мг/л и включения установки в работу, может быть оценена в 210-220 минут.

В четвертой главе представлены анализ состава сточных вод и методов локальной очистки, а также результаты экспериментальных исследований биологической очистки на реальных сточных водах четырех предприятий молочной промышленности.

Локальная очистка сточных вод данных предприятий представлена сооружениями механической и физико-химической обработки на напорных флотаторах. На очистных сооружениях этих заводов используют различные типы коагулянтов и флокулянтов. На молокозаводе "Пестравский", Самарская область, в смесители дозируют растворы коагулянта Polypacs 30LF (полиоксихлорид алюминия) и анионного флокулянта Besfloc K4034 (сополимер акриламида с возрастающими долями акрилата). На молокозаводе "Чекмагушевский", Республика Башкортостан, применяют сульфат алюминия и флокулянт Superfloc. В цеху молочной продукции "Ульяновсккурорт" используют только коагулянт - сульфат алюминия, а на заводе "Никольский", Красноярский край, - Аква-Аурат-30 – полиоксихлорид алюминия. Следует отметить, что на всех предприятиях применяются коагулянты на основе алюминия. Концентрация органических загрязнений в очищенной воде этих предприятий по ХПК составляла 490-2450 мг/л, по БПК_{полн} 300-940 мг/л, превышая допустимые значения для сброса в сети коммунальной канализации. В тоже время, концентрация фосфатов в отдельные периоды снижалась до 0,07-0,5 мг/л, что недостаточно для последующей биологической очистки.

Исследование влияния физико-химической очистки сточных вод на скорости биохимических процессов проводилось в контактных условиях. Было установлено, что кинетика окисления органических загрязнений исходной

сточной воды молокозаводов в с. Пестравка и с. Никольское описывается уравнением Михаэлиса-Ментен без торможения (рисунок 8, кривые 2а и 3а), а для Чекмагушевского молокозавода и цеха молочной продукции "Ульяновсккурорт" - с торможением субстратом (кривые 1а и 4а), начиная с 300 и 70 мг/л соответственно. В тоже время, биологическое окисление загрязнений сточной воды после реагентной флотации на всех заводах происходило по механизму субстратного торможения (кривые 1б-4б): на трех заводах наблюдалось при $BPK_{полн}$ свыше 120 мг/л, а в цеху молочной продукции "Ульяновсккурорт" - при $BPK_{полн}$ 40 мг/л.

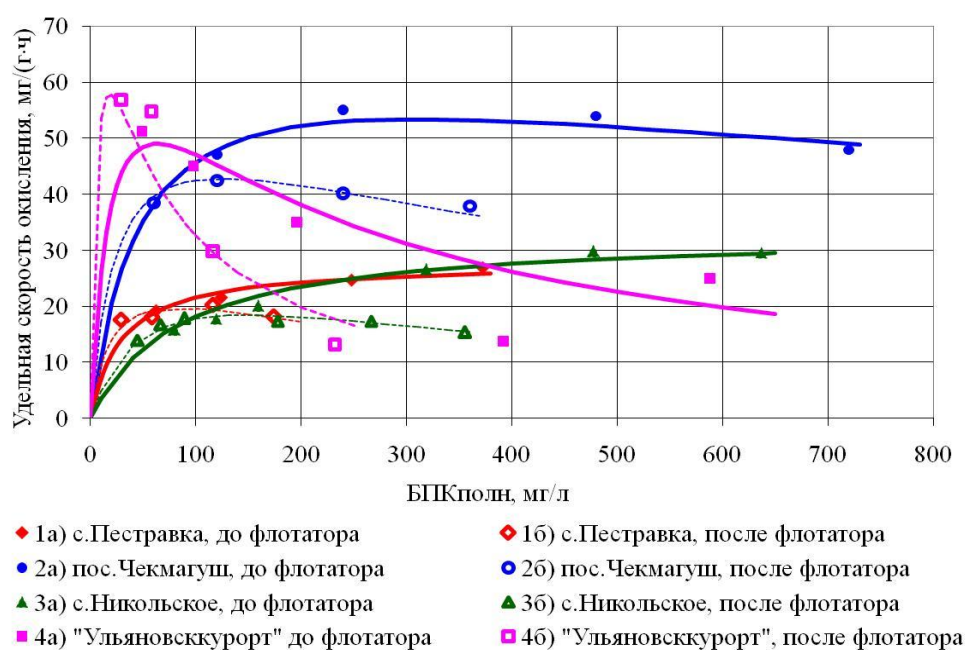


Рисунок 8 – Зависимость удельной скорости окисления от концентрации органических веществ в сточной воде заводов в с. Пестравка (1), пос. Чекмагуш (2), с. Никольское (3) и цеха молочной продукции "Ульяновсккурорт" (4), до (1а-4а) и после реагентной флотации (1б-4б)

Графики на рисунке 8 свидетельствуют о значительном снижении удельных скоростей биохимических процессов после обработки сточных вод коагулянтами и флокулянтами. Значение констант торможения α составили 6,2-49,4, при этом было установлено, что с уменьшением α , степень торможения повышалась. Полученная прямая зависимость константы торможения α от концентрации активного ила указывает на возможность снижения токсического эффекта увеличением дозы активного ила в сооружении. Из вышеизложенного следует, что для биологической очистки данного вида сточных вод технологически целесообразно применять аэрационные сооружения,

работающие с высокими дозами активного ила, например мембранные биореакторы.

Контактные опыты подтвердили необходимость локальной биологической очистки на предприятиях молочной промышленности перед подачей их на городские или поселковые очистные сооружения, поскольку сброс очищенных сточных вод после предварительной физико-химической обработки может вызывать нарушение процесса на этих сооружениях, особенно в случае залпового сброса при опорожнении резервуаров с отработанными моющими растворами, запуске технологической линии и в момент приемки молока.

Исследования на пилотном МБР, проведенные в течение четырех месяцев с июля по октябрь 2016 года на сточных водах маслозавода "Пестравский" подтвердили, что для очистки сточных вод предприятий молочной промышленности может быть успешно применена биомембранная очистка с нитри-денитрификацией.

На основании результатов работы пилотной установки определены максимальная скорость окисления органических загрязнений ρ'_{max} при температуре 25°C и $pH_{opt} = 6,9$, которая составляет 101,1 мг/(г·ч), удельная скорость при дозе ила 3 г/л ρ_{max} составляет 40 мг/(г·ч), константа Михаэлиса K_m – 15 мг/л, коэффициент ингибирования продуктами метаболизма ϕ – 0,54 л/г, температурная константа χ для аэробной гетеротрофной конверсии - 0,079 град⁻¹, позволяющие рассчитывать, как мембранные биореакторы, так и сооружения традиционной биологической очистки сточных вод молокозаводов. Полученные кинетические зависимости и константы идентичны определенным на модели сточных вод, что подтверждает возможность применения кинетических коэффициентов и констант, полученных в экспериментах на модельном растворе (рисунок 9).

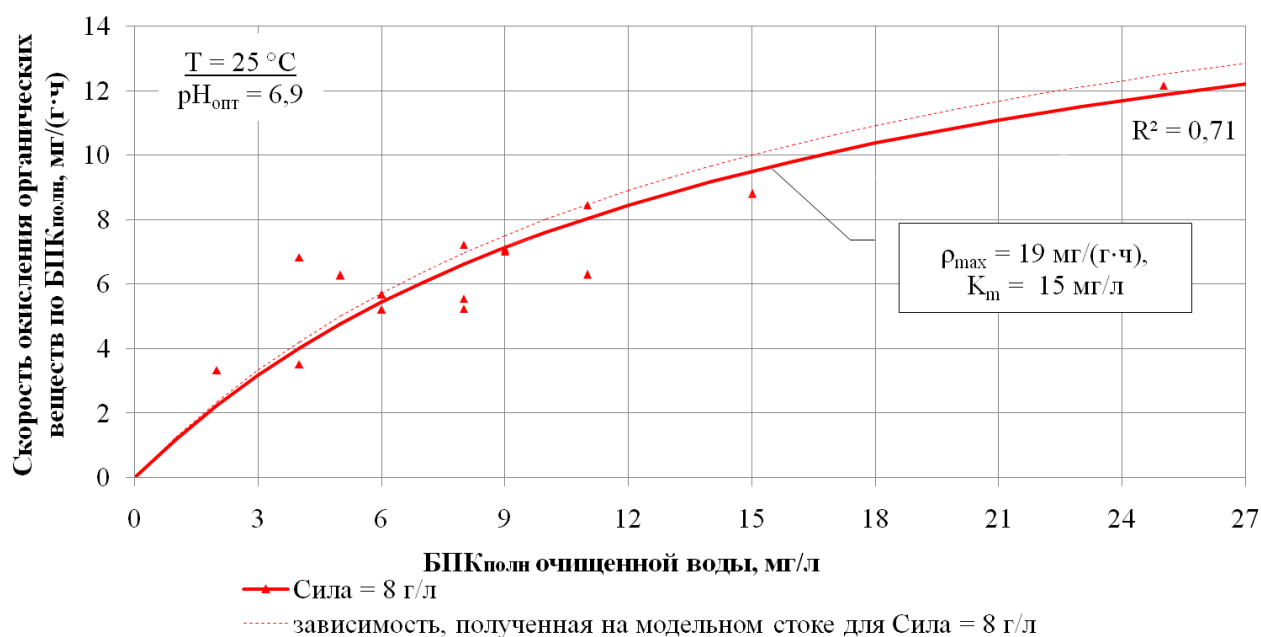


Рисунок 9 – Кинетика окисления органических веществ при концентрации ила 8 г/л

В пятой главе разработаны технология и методика расчета сооружений биологической очистки сточных вод предприятий молочной промышленности с мембранными биореакторами, проведено технико-экономическое сравнение трех вариантов строительства сооружений очистки сточных вод молокозавода, описано внедрение результатов исследований.

Принципиальные схемы очистки сточных вод предприятий молочной промышленности в мембранных биореакторах представлены на рисунке 10.

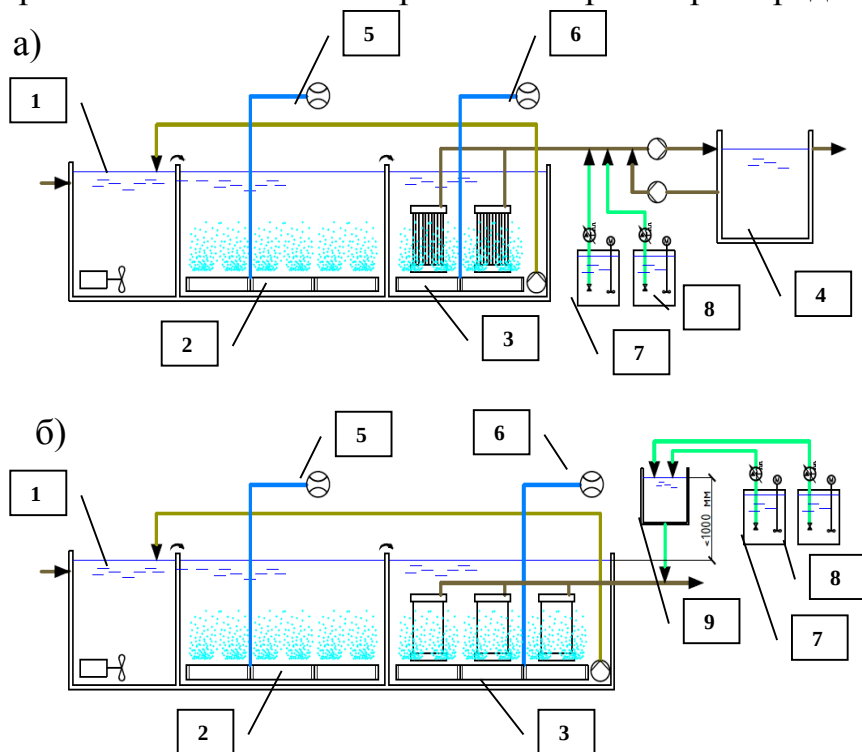


Рисунок 10 – Принципиальные схемы сооружений биологической очистки сточных вод предприятий молочной промышленности, работающих по технологии мембранного биореактора с полволоконными (а) и плоскостными (б) мембранами: 1 - анаэробная зона (денитрификатор); 2 - аэробная зона; 3 - мембранный резервуар; 4 - бак обратной промывки; 5 - воздушная подушка аэробной зоны; 6 - воздушная подушка мембранного блока; 7 и 8 - установки дозирования лимонной кислоты и гипохлорита натрия; 9 – емкость для химических промывок.

Методика расчета сооружений биологической очистки сточных вод предприятий молочной промышленности основана на вычислении продолжительности основных биохимических процессов в аноксидных и анаэробных условиях, которое проводится с использованием экспериментально определенных кинетических коэффициентов и констант (таблица 5).

Таблица 5

Значения кинетических констант процессов биологической очистки сточных вод предприятий молочной промышленности

Процесс	ρ'_{max} , мг/(г·ч)	K_m , мг/л	α	φ , л/г	X , град ⁻¹	K_{pH}	pH _{опт}
Окисление органических веществ по БПК _{полн}	82,5	15	-	0,39	0,091	150	6,9
Нитрификация	1,49	0,12	43	0,19	0,096	-	-
Денитрификация	10,8	3,5	-	0,22	0,13	-	-

Удельная скорость нитрификации $\rho_{нитр}$ с учетом влияния дозы ила и температуры определяется по формуле:

$$\rho_{нитр} = \rho'_{\max \text{ нитр}} \frac{N_{амм.вых}}{N_{амм.вых} + K_{мнитр} + \frac{N_{амм.вых}^2}{K_{мнитр} \alpha}} \cdot \frac{1}{1 + a_i \varphi_{нитр}} \cdot e^{\chi_{нитр}(T-25)}, \quad (3)$$

Аналогично рассчитывается удельная скорость денитрификации $\rho_{денитр}$:

$$\rho_{денитр} = \rho'_{\max \text{ денитр}} \frac{N_{нитрат.вых}}{N_{нитрат.вых} + K_{мденитр}} \cdot \frac{1}{1 + a_i \varphi_{денитр}} \cdot e^{\chi_{денитр}(T-25)}. \quad (4)$$

Удельная скорость окисления органических веществ $\rho_{орг}$ с учетом влияния температуры, pH и дозы ила определяется по формуле:

$$\rho_{орг} = \rho'_{\max \text{ орг}} \frac{L_{вых}}{L_{вых} + K_{торг}} \cdot \frac{1}{1 + a_i \varphi_{орг}} \cdot e^{\chi_{орг}(T-25)} \cdot \frac{K_{pH}}{K_{pH} + 10^{|pH_{опт} - pH| - 1}}, \quad (5)$$

Площадь плоскосторонних мембран рассчитывается для работы в нормальном режиме при пропуске максимального суточного расхода ($Q_{\max \text{ сут}}$):

$$F = \frac{Q_{\max \text{ сут}} \cdot 10^3}{(24 - T_{\text{релакс}}) \cdot i'} \quad (6)$$

где $T_{\text{релакс}}$ – время, затрачиваемое ежедневно на режим релаксации, ч/сут;
 i' – удельный поток через мембрану при длительной непрерывной работе, обычно 15-25 л/(ч·м²).

Принятая площадь мембранных модулей проверяется на пропуск максимального часового расхода в форсированном режиме. Значение удельного потока через мембрану при этом принимается по рекомендациям производителей 25-30 л/(ч·м²).

Технико-экономическое сравнение выполнено для трех вариантов нового строительства сооружений очистки сточных вод для условий молокозавода "Пестравский": 1 вариант – реагентная флотация и биологическая очистка в МБР; 2 вариант – биологическая очистка в МБР; 3 вариант – биологическая очистка в аэротенках нитри-денитрификаторах с вторичными отстойниками и фильтрами доочистки. В расчете принят средний суточный расход сточных вод 500 м³/сут. Состав исходной воды, мг/л: БПК_{полн} - 1000; азот аммонийный - 20; азот нитратов - 20; взвешенные вещества – до 500. Качество очищенного стока соответствует ПДК рыбохозяйственных водоемов. В расчет включены сооружения по обезвоживанию осадков до влажности 80%. Сооружения усреднения, механической очистки, нейтрализации и обеззараживания приняты одинаковыми для всех вариантов и в расчёте не учитывались. Для расчета сооружений биологической очистки были использованы кинетические константы и описанная выше методика. Технико-экономическое сравнение было выполнено с использованием методики затрат жизненного цикла (англ. *Life cycle cost, LCC*) (таблица 6).

Таблица 6

Затраты жизненного цикла, тыс. руб.

Наименование	Обозначение	Вариант 1, ФХО+МБР	Вариант 2, МБР	Вариант 3, Аэротенки+отстойники+фильтры
Капитальные затраты	C _i	49 870	43 472	52 722
Стоимость энергии	C _e	14 157	12 867	11 991
Текущие затраты	C _o	137 276	52 680	54 584
Текущий ремонт	C _{т1}	5 112	4 498	5 071
Замена мембран	C _{т2}	6 216	6 216	-
Замена оборудования	C _{т3}	22 945	20 970	16 199
Затраты на ООС	C _{env}	7 662	1 741	2 862
ИТОГО	LCC	243 238	142 443	143 430
Экономический эффект	ΔLCC	-	100 795 / 987	-

Анализ затрат жизненного цикла показал, что наибольшая величина *LCC* у первого варианта. Лучшим вариантом, т.е. технологией с наименьшим показателем *LCC*, оказался второй вариант – с биомембранной очисткой. Сумма финансирования по данному варианту с учетом инвестирования на этапе строительства и двадцатипятилетней эксплуатации меньше, чем по первому варианту на 100,8 млн.руб. Расчетный годовой экономический эффект составил 4 млн.руб. в ценах 2017 года. Третий вариант, включающий традиционную схему биологической очистки с вторичными отстойниками и зернистыми фильтрами доочистки, занял промежуточное положение, при этом величина капитальных затрат по данному варианту оказалось больше, чем по второму варианту на 9,2 млн.руб.

Результаты работы внедрены на четырех предприятиях молочной промышленности в Российской Федерации и Республике Киргизия. Результаты внедрения рекомендаций по оптимизации работы сооружений очистки сточных вод молокозавода "Сут-Булак" республики Кыргызстан представлены в таблице 7.

Таблица 7

Эффективность работы очистных сооружений молокозавода "Сут-Булак"

Показатель	До очистки	После очистки
БПК ₅ , мг/л	721	2,8
N-NH ₄ , мг/л	8,1	0,22
N-NO ₂ , мг/л	<0,01	<0,01
N-NO ₃ , мг/л	<0,1	4,4

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. На основании анализа данных, полученных на действующих предприятиях молочной промышленности, предложена классификация сточных вод по типу выпускаемой продукции, режимам мойки технологического оборудования и трубопроводов и методам переработки сыворотки. Показано, что в целом сточные воды предприятий молочной промышленности относятся к биологически окисляемым.

2. Экспериментально установлена возможность снижения степени торможения процесса биологической очистки сточных вод предприятий молочной промышленности, прошедших физико-химическую очистку, за счет увеличения концентрации активного ила, что может быть достигнуто с применением технологии МБР.

3. Установлено, что после предварительной обработки сточных вод молокозаводов коагулянтами и флокулянтами удельная скорость окисления органических загрязнений значительно снижается по сравнению с исходной сточной водой за счет субстратного торможения скорости биохимических реакций. Величина снижения на разных предприятиях, при различных видах и дозах реагентов составила 1,2-2,3 раза при концентрации субстрата 250 мг/л по БПК_{полн}. Выявленные зависимости показывают целесообразность исключения стадии реагентной флотации перед биологической очисткой сточных вод предприятий молочной промышленности, что позволяет снизить затраты на использование большого количества дорогостоящих реагентов и упростить технологическую схему.

4. В экспериментах на модели сточных вод молокозавода установлены и подтверждены на реальных сточных водах основные кинетические константы и коэффициенты для расчета сооружений биологической очистки: температурная константа χ , град⁻¹, для аэробной гетеротрофной конверсии - 0,079-0,091, для нитрификации - 0,096 и для денитрификации - 0,13; коэффициенты ингибирования продуктами метаболизма активного ила ϕ , которые составили, л/г: для окисления органических веществ по БПК_{полн} - 0,39-0,54, для нитрификации - 0,19, для денитрификации - 0,22; активная реакция среды, соответствующая наибольшей скорости окисления органических веществ $pH_{опт}$ - 6,9 при pH -константе 150. Максимальная удельная скорость окисления органических веществ ρ'_{max} составила 82,5-101,1 мг/(г·ч), константа Михаэлиса K_m - 15 мг/л. Максимальная удельная скорость нитрификации ρ'_{max} - 1,49 мг/(г·ч), константа Михаэлиса K_m - 0,12 мг/л, константа торможения α - 43.

Максимальная удельная скорость денитрификации $\rho'_{\max} - 10,8$ мг/(г·ч), константа Михаэлиса $K_m - 3,5$ мг/л. Найденные значения кинетических коэффициентов и констант позволяют рассчитать мембранные биореакторы очистных сооружений предприятий молочной промышленности до заданной степени очистки.

5. Впервые изучена степень воздействия применяемых при химических промывках мембран реагентов на биологические процессы. Установлено, что токсичность лимонной кислоты обусловлена лишь подкислением иловой смеси и не проявляется при pH выше 6,8. При промывке мембран раствором гипохлорита натрия наблюдается конкурентное торможение скорости окисления органических веществ с практически полным подавлением биологических процессов при концентрации активного хлора свыше 26 мг/л. Продолжительность восстановления первоначальной скорости окисления органических веществ в МБР, после завершения промывки с концентрацией активного хлора в реакторе 6,6 мг/л и включения установки в работу, может быть оценена в 210-220 минут.

6. Разработана технология очистки сточных вод предприятий молочной промышленности в биомембранном реакторе. Отличительной особенностью предложенной схемы является исключение из технологической схемы стадии предварительной физико-химической очистки.

7. Разработана методика расчета мембранных биореакторов, используемых для биологической очистки сточных вод молокозаводов.

8. Результаты работы внедрены на четырех предприятиях молочной промышленности в Российской Федерации и Республике Киргизия. Расчетный годовой экономический эффект для молокозавода "Пестравский" Самарской области составил 4 млн. руб./год в ценах 2017 г.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ:

Публикации из перечня рецензируемых научных журналов и изданий

1. Биологическая очистка сточных вод предприятий молочной промышленности в мембранном биореакторе (часть 1) / С.В. Степанов, О.С. Солкина, К.М. Морозова, А.С. Степанов, Т.В. Соколова, М.А. Жукова // Водоснабжение и санитарная техника. – 2016. – № 12. – С. 28-34.

2. Биологическая очистка сточных вод предприятий молочной промышленности в мембранном биореакторе (часть 2) / С.В. Степанов, О.С. Солкина, К.М. Морозова, А.С. Степанов, Т.В. Соколова, М.А. Жукова // Водоснабжение и санитарная техника. – 2017. – № 2. – С.60-65.

3. Влияние химических промывок мембран на процессы биологической очистки / С.В. Степанов, О.С. Солкина, К.М. Морозова, А.С. Степанов, М.А. Жукова // Водоснабжение и санитарная техника. – 2017. – № 4. – С.19-24.

Публикации в журналах БД Scopus

4. Waste water biological purification plants of dairy products industry and energy management / S. Stepanov, O. Solkina, A. Stepanov, M. Zhukova // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. – 2017. – V. 90 (1). – 012097.

Публикации в других изданиях

5. Отчет о патентном поиске по проблеме биологической очистки сточных вод / Н.А. Ильин, С.В. Степанов, О.С. Солкина // Традиции и инновации в строительстве и архитектуре: материалы 71-й Всероссийской научно-технической конференции по итогам НИР. – Самара, 2013. – С.778-779.

6. Исследование очистки сточных вод молзавода / Г.С. Хачатурян, Е.В. Яковлева, П.О. Банникова, О.С. Солкина // Известия Ростовского государственного университета. – 2015. – № 20 – С. 81-87.

7. Исследование биологической очистки сточных вод молокозаводов на модельном стоке / С.В. Степанов, О.С. Солкина, К.М. Морозова, А.С. Степанов, Т.В. Соколова // Технологии очистки воды "Техновод-2016": материалы IX международной научно-практической конференции. – Новочеркасск: Лик, 2016. – С. 210-215.

8. Dairy wastewater treatment using membrane biological reactor (MBR) / O.Solkina / Volume of the sixth German-Russian week of the young researcher. – М.: LLC "Tverskoy Pechatny Dvor", 2016. – P. 67-68.

9. Исследование биологической очистки сточных вод молокозавода в мембранном биореакторе / О.С. Солкина // Яковлевские чтения: Сборник докладов XII Международной научно-технической конференции, посвященной памяти академика РАН С.В. Яковлева. – М.: Изд-во Нац. исследоват. Моск. гос. строит. ун-та, 2017. – С. 120-127.

10. Мембранный биореактор - эффективное сооружение очистки сточных вод предприятий молочной промышленности / С.В. Степанов, О.С. Солкина, К.М. Морозова, А.С. Степанов, М.А. Жукова // Сборник докладов международной конференции "Канализационные очистные сооружения: реконструкция, новое строительство, эффективная эксплуатация", [электронный ресурс]. – М.: ООО "Релакс", 2017.

11. Dairy wastewater treatment using membrane biological reactor (MBR) / S. Stepanov, O. Solkina, A. Stepanov // The efficient use and management of urban water [Электронный ресурс]. – Bath, 2017. – Режим доступа: <http://efficient2017.com/>

Солкина Ольга Сергеевна

**БИОЛОГИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ПРЕДПРИЯТИЙ МОЛОЧНОЙ
ПРОМЫШЛЕННОСТИ С ПРИМЕНЕНИЕМ БИОМЕМБРАННОЙ ТЕХНОЛОГИИ**

05.23.04 - Водоснабжение, канализация, строительные
системы охраны водных ресурсов

А в т о р е ф е р а т

Подписано в печать

Формат 60x84 1/16. Бумага офсетная. Печать оперативная.

Усл. печ. л. 1,39

Тираж 100 экз. Заказ №

Отпечатано в типографии АНО «Издательство СНЦ»

443001, г. Самара, Студенческий пер., 3А