

Пожаркина Алина Игоревна, магистрант,
ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет»

АНАЛИЗ ВИДОВ И МАРОК МЕМБРАН ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИХ ЗАВОДОВ: ОБЗОР РЫНКА И ВЫБОР ЭФФЕКТИВНОГО РЕШЕНИЯ

Аннотация. В статье обобщены основные типы мембран (микро-, ультра-, нано-, обратный осмос) и процессы (МБР, МАБР), применяемые для очистки сточных вод НПЗ от азота и фосфора. Проанализирован рынок мембран, рассмотрены ведущие производители и эффективность удаления загрязнений. На основе технико-экономического сравнения сформирован рейтинг решений и определено наиболее эффективное для условий НПЗ.

Ключевые слова: Мембрана, нанофильтрация, обратный осмос, мембранный биореактор, очистка сточных вод, нефтепереработка, удаление азота, удаление фосфора, рынок мембран.

Сточные воды нефтеперерабатывающих заводов относятся к числу наиболее сложных по составу промышленных стоков: они содержат нефтепродукты, фенолы, поверхностно-активные вещества, сульфиды, аммонийный азот и фосфаты. Биогенные элементы – азот и фосфор – представляют особую экологическую опасность, так как их сброс в водоёмы вызывает эвтрофикацию, а традиционные методы не всегда позволяют достичь предельно допустимых концентраций рыбохозяйственных водоёмов.

Мембранные технологии стали основой современных схем глубокой очистки и доочистки сточных вод: они обеспечивают барьерное задержание взвешенных веществ, микроорганизмов и значительной доли растворённых соединений, позволяют сократить площадь сооружений и повторно использовать воду. Цель работы – систематизировать виды и марки мембран для очистки стоков НПЗ от азота и фосфора, проанализировать рынок и эффективность, а также выбрать наиболее подходящее решение.

1. Классификация мембран и механизмы удаления азота и фосфора

По размеру задерживаемых частиц баромембранные процессы делятся на микрофильтрацию (МФ), ультрафильтрацию (УФ), нанофильтрацию (НФ) и обратный осмос (ОО). Микро- и ультрафильтрация удерживают взвешенные вещества, эмульгированные нефтепродукты и частицы фосфора, но почти не задерживают растворённые ионы, поэтому применяются как предподготовка или фильтрующий элемент мембранного биореактора.

Нанофильтрация и обратный осмос работают под высоким давлением и задерживают растворённые ионы. Многовалентный фосфат-ион (PO_4^{3-}) отсекается нанофильтрационными мембранами на 90-98 %, а одновалентные ионы – на 20-80 %. Для аммонийного, нитритного и нитратного азота эффективность нанофильтрации варьируется в широких пределах (6-86 %) и зависит от типа мембраны и режима; наибольшее задержание характерно для иона аммония.

Особое место занимает мембранный биореактор (МБР) – сочетание биологической очистки активным илом и разделения иловой смеси на погружных УФ/МФ-мембранах. Высокая концентрация биомассы и большой возраст ила создают условия для глубокой нитрификации и денитрификации: типовые МБР обеспечивают удаление ХПК на 80-90 %, БПК на 90-99 % и снижение общего азота до 10-15 мг/л. Развитием технологии является мембранно-аэрируемый биоплёночный реактор (МАБР), где кислород подаётся через газопроницаемую мембрану прямо в биоплёнку; это обеспечивает энергоэффективное удаление азота по схеме частичной нитритации/анаммокс при низком C/N с удалением аммонийного азота 80-95 %. Для НПЗ, где стоки бедны легкоокисляемым углеродом, такой подход особенно перспективен.



2. Особенности применения мембран на НПЗ

Главная проблема при очистке нефтесодержащих стоков – загрязнение (фолинг) мембран нефтепродуктами, маслами и жирами. Полное удержание биомассы в МБР обеспечивает длительный возраст ила (SRT) и адаптацию нитрифицирующих бактерий, что улучшает нитрификацию. Для жёстких условий НПЗ (высокая температура, агрессивная среда, эмульгированная нефть) всё чаще применяют керамические мембраны из оксидов алюминия и циркония: они устойчивы к сильным кислотам и высоким температурам, выдерживают агрессивную химическую промывку, работают в маслосодержащих средах, а срок службы в 3-4 раза превышает срок службы полимерных мембран. Керамика обычно используется как предподготовка или фильтрующий модуль МБР, после чего для глубокого удаления фосфатов и нитратов подключают нанофильтрацию или обратный осмос.

3. Анализ рынка мембран и ведущие производители

Мировой рынок мембран оценивается в 7,87 млрд долл. США в 2025 г. с прогнозом роста до 11,70 млрд долл. к 2030 г. при среднегодовом темпе 8,2 %. Крупнейшим сегментом по технологии являются обратноосмотические мембраны, по материалу – полимерные, по области применения – водоподготовка и очистка сточных вод. Ключевыми мировыми игроками выступают Veolia (Suez), DuPont (марка FilmTec), Toray Industries, Hydranautics (Nitro Denko), Pall Corporation и Pentair (марка X-Flow).

Среди иностранных марок для удаления биогенов наиболее показательны нанофильтрационные элементы DuPont FilmTec NF270/NF90 с высоким задержанием многовалентных ионов (солезадержание NF270 более 97 % по MgSO₄), обратноосмотические элементы Toray для солоноватых вод с солезадержанием до 99,8 %, керамические МФ/УФ-мембраны Pall Membralox для агрессивных и маслосодержащих сред и половолоконные УФ-мембраны Pentair X-Flow для предподготовки.

На российском рынке в условиях импортозамещения ключевым производителем является АО «РМ Нанотех» (торговая марка Membranium, г. Владимир) – первый и единственный в России и седьмой в мире производитель мембранного полотна и рулонных элементов для УФ, НФ и обратного осмоса. Линейка включает обратноосмотические мембраны NanoRO, нанофильтрационные NanoNF и ультрафильтрационные NanoUF, а в 2022 г. освоен специальный рулонный элемент для очистки сточных вод с повышенной стойкостью к «сложным» стокам. Это делает отечественную продукцию реальной альтернативой импортным мембранам для НПЗ.

4. Сравнительный рейтинг мембранных решений

На основе сопоставления эффективности удаления азота и фосфора, устойчивости к фолингу, капитальных и эксплуатационных затрат, а также доступности на российском рынке сформирован итоговый рейтинг решений для очистки сточных вод НПЗ.

1 место. Мембранный биореактор (МБР) на УФ-мембранах + ступень нанофильтрации/ОО: одновременное удаление азота (до 80-99 %) и фосфора (до 97 %) с органикой, полное задержание взвесей и микроорганизмов, компактность, возможность повторного использования воды; недостатки – чувствительность УФ-мембран к фолингу нефтепродуктами и высокие энергозатраты на аэрацию.

2 место. Нанофильтрация (DuPont FilmTec NF90/NF270; РМ Нанотех NanoNF): высокое задержание фосфат-иона и многовалентных ионов (90-98 %), меньшее давление и энергопотребление по сравнению с ОО, наличие отечественного аналога; недостатки – нестабильное задержание нитратов и склонность к фолингу.

3 место. Обратный осмос (Toray; РМ Нанотех NanoRO): максимальное удаление растворённых солей, нитратов и фосфатов (солезадержание до 99,8 %), пермеат пригоден для повторного использования; недостатки – самые высокие энергозатраты, образование концентрата 40-60 % объёма и высокая стоимость.



4 место. МАБР (частичная нитритация/анаммокс): энергоэффективное удаление азота при низком C/N (удаление аммония 80-95 %), эффективен для бедных углеродом стоков НПЗ; недостатки – слабое удаление фосфора и относительная новизна технологии.

5 место. Керамические МФ/УФ-мембраны (Pall Membralox; циркониевые/корундовые): исключительная устойчивость к нефтепродуктам, высокой температуре и агрессивной химии, срок службы в 3-4 раза выше полимерных; недостатки – не задерживают растворённый азот и фосфор и высокая капитальная стоимость.

Список литературы:

1. Очистка сточных вод от азота и фосфора [Электронный ресурс] // АКС-ННОВ. - URL: <https://acs-nnov.ru/ochistka-stochnih-vod-ot-azota-i-fosfora.html>.

2. Мембранные биореакторы (МБР) [Электронный ресурс] // ME-System. - URL: <https://me-system.ru/tehnologii/mbr/>.

3. Nanofiltration (NF) [Electronic resource] // DuPont Water Solutions. - URL: <https://www.dupont.com/water/technologies/nanofiltration-nf.html>.

4. Evaluating the potential of nanofiltration membranes for removing nitrogen compounds // Water Research. - 2023. - URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0043135423009247>.

5. Membrane Bioreactors. Wastewater Management Fact Sheet [Electronic resource] // U.S. EPA. - 9 p. - URL: https://www.epa.gov/sites/default/files/2019-08/documents/membrane_bioreactor_fact_sheet_p100il7g.pdf.

6. Membrane aerated biofilm reactors for mainstream partial nitritation/anammox // Water Research X. - 2020. - URL: <https://pmc.ncbi.nlm.nih.gov/articles/PMC7494511/>.

