

УДК 628. 541.18

Шкавро З., Кочкодан В., Бардарска Г., Добрев Х., Гончарук В.

ОЧИСТКА ВОДЫ ПОВЕРХНОСТНЫХ ИСТОЧНИКОВ ВОДОСНАБЖЕНИЯ РЕАГЕНТНО - БАРОМЕМБРАННИМ МЕТОДОМ

В работе изучено влияние добавок коагулянта-флокулянта-сорбента на основе оксихлорида алюминия (CFS-SOLVO®) на параметры процесса ультрафильтрации речной воды в период интенсивного “цветения”. Показано, что реагентно-баромембранный метод является эффективным при очистке высокоцветной, маломутной природной воды.

Введение

Неудовлетворительное экологическое состояние рек обуславливает интенсивное развитие в них фитопланктона, особенно в весенне–летний период. Так называемое “цветение” воды и в связи с этим возрастающее содержание растворимых и нерастворимых органических примесей в ней, определяет актуальность поиска эффективных технологий ее очистки, в частности от микроводорослей и гуминовых кислот [1, 2]. Назревшая необходимость решения данного вопроса особенно очевидна при водообеспечении малонаселенных пунктов и отдельно расположенных от мегаполисов предприятий. В этом случае, для очистки воды перспективным может быть использование баромембранных технологий благодаря компактности мембранных установок, возможности их автоматизации и сведении к минимуму количества обслуживающего персонала. В последнее время, использованию метода ультрафильтрации для очистки воды из поверхностных источников уделяется особое внимание [3]. Известно, что ультрафильтрация является эффективным методом для сепарации суспензий, коллоидов, и очистки воды от патогенных микроорганизмов [4]. Вместе с тем, данный метод не обеспечивает высокой степени очистки воды от растворимых органических примесей природного происхождения [5]. Присутствие в воде таких веществ,

вызывает ряд проблем, связанных с неприятным ее привкусом, запахом цветом, а также образованием токсичных побочных продуктов при ее хлорировании в процессе водоподготовки [6]. Таким образом, воду из поверхностных источников перед хлорированием необходимо очистить от фитопланктона, гуминовых веществ, которые являются преобладающей частью состава органических примесей в воде природных водоемов. Кроме того, при очистке содержащей растворимые органические примеси воды методом ультрафильтрации происходит загрязнение пористой структуры мембран, что обуславливает ухудшение качества пермеата [7]. Таким образом, возникает необходимость в передмембранной очистке природной воды или ее реагентной обработке с целью регулирования фазово-дисперсного состава примесей для повышения степени задержания их ультрафильтрационными мембранами.

Известно, что структура гуминовых кислот включает гидроксильные, карбонильные и карбоксильные функциональные группы, которые способны к взаимодействию с коагулянтами, поэтому коагуляционная передмембранная обработка воды из поверхностных источников рассматривается как перспективный способ повышения эффективности задерживания этих веществ при ультрафильтрации и снижения степени загрязнения мембраны в процессе ее работы [8-10]. Вместе с тем, использование коагулянта сульфата алюминия, который на сегодня наиболее часто применяется при обработке воды из поверхностных источников, нежелательно по причине вторичного загрязнения, обусловленного высоким содержанием остаточного алюминия в очищенной воде. Во многих странах предельно допустимая концентрация (ПДК) остаточного алюминия в воде поступающей в сеть водоснабжения составляет $0,2 \text{ мг/дм}^3$ [11]. Вместе с тем потребление воды даже при концентрациях ионов алюминия в ней, например $0,1 \text{ мг/дм}^3$ связано с риском развития у людей болезни Паркинсона или Альгеймера [12].

К одним из новых коагулянтов, получаемых на основе солей алюминия, относится CFS-SOLVO[®], более высокая степень его гидролиза, по сравнению, с сернокислым алюминием позволяет значительно снизить остаточный алюминий в

очищенной воде. Целью данной работы было проведение исследований по использованию коагулянта-флокулянта CFS-SOLVO® при очистке воды из поверхностных источников реагентно-баромембранным методом от микроводорослей и гуминовых веществ.

Материалы и методы

Исследование проводили на лабораторной ультрафильтрационной установке с камерой непроточного типа ФМ-02-200, объем которой составлял 0,2 дм³, а площадь мембраны 0,00246 м². Рабочее давление в камере регулировали сжатым азотом. Эксперименты проводили на воде р. Днепр (г. Киев, Украина) и воде из плотины Боровица (Кырджали, Болгария), а также модельных растворах гуминовых веществ (Aldrich), которые были приготовлены на водопроводной и дистиллированной воде. Воду в Днепре отбирали в период интенсивного развития микроводорослей (цветение). Степень очистки воды гибридным методом коагуляции-ультрафильтрации определяли по оптической плотности, отбираемой пробы (фотоэлектроколориметр КФК- 2МП при λ 440 нм).

Эффективность очистки воды в процессе коагуляция-ультрафильтрация определяли по формуле:

$$E, \% = (C_0 - C_n) / C_0 \times 100 \% \quad (1)$$

где C_0 , C_n – соответственно концентрации примесей в исходной воде и пермеате.

Производительность процесса ультрафильтрации определяли по формуле

$$I_v = \frac{V}{S \cdot t}, \quad (2)$$

где V – объем пермеата (дм³), который прошел сквозь мембрану площадью S (м²) за время фильтрации t (ч).

Результаты и обсуждение

Проведенные исследования по классической технологии очистки воды из поверхностных источников на действующих очистных сооружениях показали

преимущества использования CFS-SOLVO как флокулянта-коагулянта, сравнительно с $Al_2(SO_4)_3$, а именно: снижение требуемой для эффективной коагуляции примесей концентрации реагента, и снижение остаточного алюминия в очищенной воде.

Из рис. 1 видно, что концентрация ионов алюминия в воде, очищенной CFS-SOLVO[®], не превышает, или значительно ниже предельно допустимой концентрации (ПДК), тогда как при использовании $Al_2(SO_4)_3$ она приближается к величине ПДК, или превышает ее. При этом концентрация ионов алюминия в воде, очищенной с использованием CFS-SOLVO[®] и осветленной с использованием адгезионного фильтра, загруженного перлитом, значительно ниже в сравнении с водой очищенной $Al_2(SO_4)_3$ и профильтрованной с использованием фильтра с цеолитовой загрузкой.

Важным фактом является то, что регулирование фазово-дисперсного состояния примесей воды из поверхностных источников реагентным способом, позволяет использовать для ее очистки крупнопористые ультрафильтрационные мембраны. Результаты исследований по очистке воды р. Днепр ультрафильтрацией, а также гибридным реагентно-баромембранным методом с использованием мембраны УПМ-50 приведены на рис. 2, 3. По этим данным видно, что при безреагентной ультрафильтрации воды из поверхностных источников при степени отбора пермеата 50% степень ее очистки не превышала 75%, а производительность процесса - 200 м³/м²ч. При увеличении степени отбора пермеата до 80% производительность мембраны снижалась до 110 м³/м²ч (рис. 2).

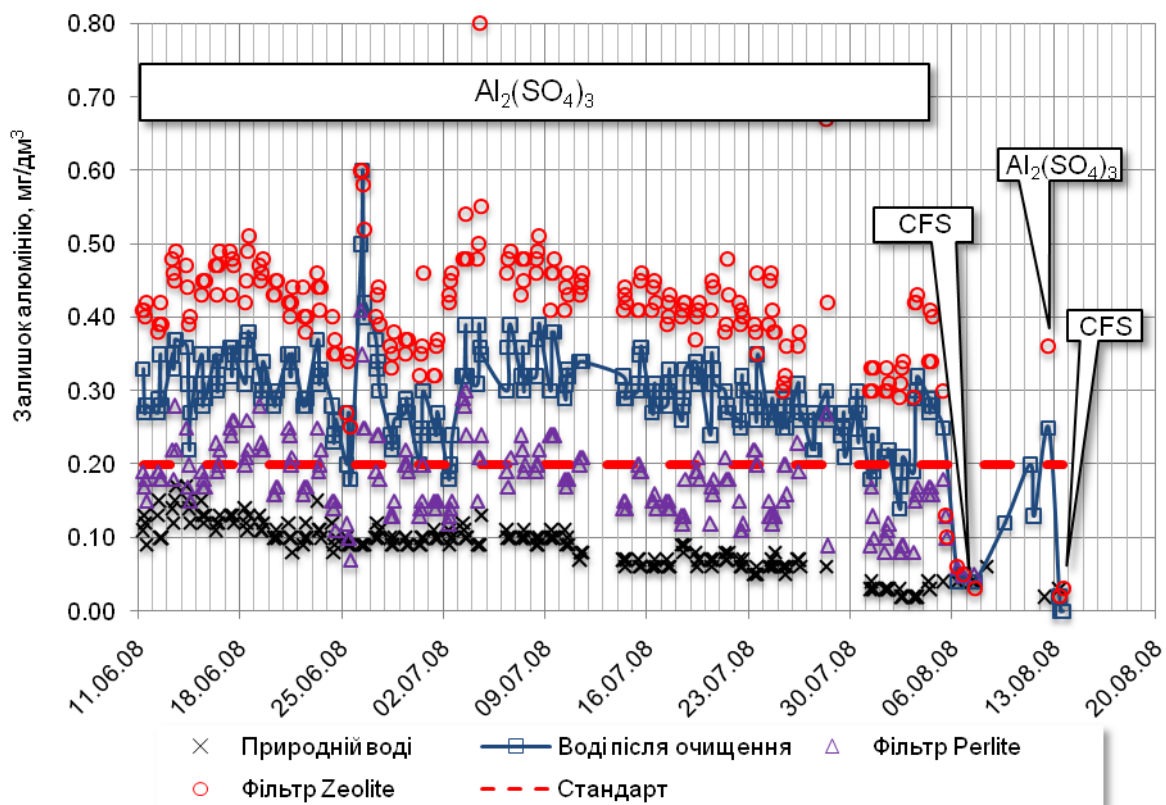


Рис.1. Остаточний алюміній в воді очищеної реагентами на станції водочистки «Боровица» (г. Карджали, Болгарія): при використанні CFS-SOLVO[®], $Al_2(SO_4)_3$ в порівнянні з предельно-допустимой концентрацией (ПДК) госстандарта.

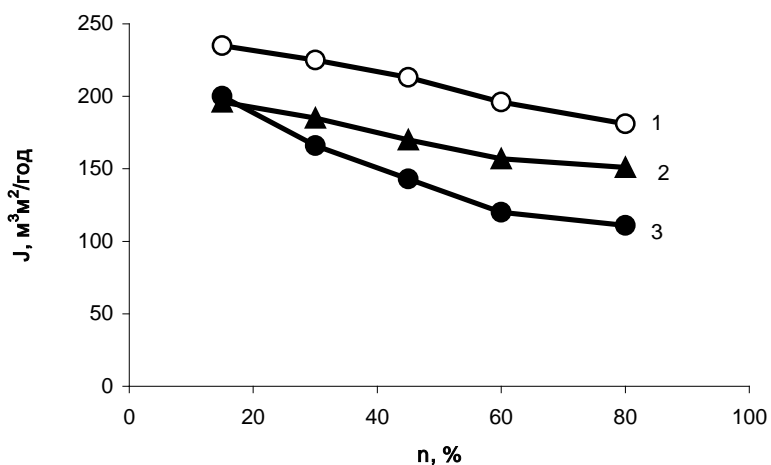


Рис. 2. Зависимость производительности процесса ультраfiltrации воды р. Днепр от степени отбора пермеата: без обработки реагентом (3); очищеной CFS-SOLVO[®]

(1); суспензия шлам-коагулятов (2). Время отстаивания воды 30 мин. $C_{\text{CFS-SOLVO}}^{\text{®}} = 0,31 \text{ мг/дм}^3$, $\Delta P = 0,3 \text{ Мпа}$, $\text{pH} = 7$. Мембрана УПМ-50.

Вместе с тем, предварительная обработка воды реагентом CFS-SOLVO[®] непосредственно перед подачей ее на стадию ультрафильтрации позволяет повысить степени задерживания органических веществ мембраной с 75% до 96% (рис. 3).

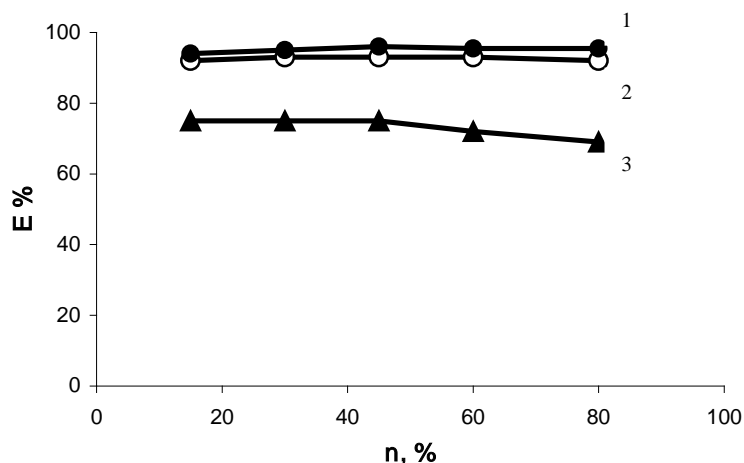


Рис. 3 Зависимость эффективности ультрафильтрационной очистки воды р. Днепр от степени отбора пермеата: с коагулянт CFS-SOLVO[®] (1, 2); без реагента (3), вода осветленная предварительным отстаиванием (1); суспензия шлам-коагулятов после процесса отстаивания (2). Время седиментации шлам 10 мин, $P = 0,3 \text{ Мпа}$, $\text{pH} = 7$, мембрана УПМ-50.

Как видно из рис. 2, кривая 3, производительность ультрафильтрации заметно снижается с увеличением степени отбора пермеата при фильтровании речной воды без ее предварительного осветления реагентным способом. Это отрицательное явление вероятно обусловлено загрязнением пористой структуры мембраны в результате адгезии и сорбции высокодисперсных и растворимых примесей воды на ее поверхности и в пористой структуре. Предварительная очистка воды из поверхностных источников коагулянт существенно повышает производительность процесса ультрафильтрации (рис. 2 кривая 1). Данный эффект можно объяснить формированием динамической мембраны на поверхности полимерной мембраны УПМ-50, из хлопьев коагулятов образующихся в объеме воды, вследствие чего минимизируется проникновение высокодисперсных и

растворимых органических примесей природного происхождения в поры полимерной мембраны, обеспечивая уменьшение ее загрязнения. Вместе с тем при обеспечении условий для протекания в объеме воды процессов коагуляции, флокуляции и адсорбции, на хлопьях коагулятов примесей воды и дальнейшего формирования на поверхности мембраны УПМ-50 динамической структуры из этих коагулятов, значительно повышается эффективность очистки речной воды реагентно-баромембранным способом (рис.3). Таким образом, предварительная обработка воды коагулянтом перед процессом ультрафильтрации обеспечивает повышение и стабилизацию эффективности очистки воды, одновременно минимизируя снижение производительности процесса.

В общем, объединение процессов ультрафильтрации с предварительной коагуляцией, позволяет, на первом этапе очистки воды, сократить время пребывания ее в отстойнике до 30 мин., сравнительно с 2-3 часами, рекомендуемыми строительными нормами и правилами (СНП). На втором этапе очистки, которым является фильтрация с использованием полимерной мембраны УПМ-50, обеспечить условия формирования на ее поверхности динамической мембраны, благодаря остатку хлопьев коагулятов в воде, которая поступает в ультрафильтрационный модуль.

Как отмечалось, гуминовые кислоты составляют основную часть органических веществ природного происхождения, которые содержатся в воде естественных водоемов. В экспериментах установлено, что добавлением коагулянта-флокулянта CFS-SOLVO[®] в воду достигается высокая эффективность ее очистки от гуминовых веществ. Как видно из рис. 4, при ультрафильтрации водных растворов гуматов, приготовленных как на дистиллированной, так и на водопроводной воде, при обработке их коагулянтом, обеспечивается отсутствие гуминовых веществ в очищенной воде. Аналогичный эффект наблюдался и при ультрафильтрации суспензии шлам-коагулятов, полученных после отстаивания и декантации воды очищенной методом коагуляции, даже при степени отбора пермеату 90 %.

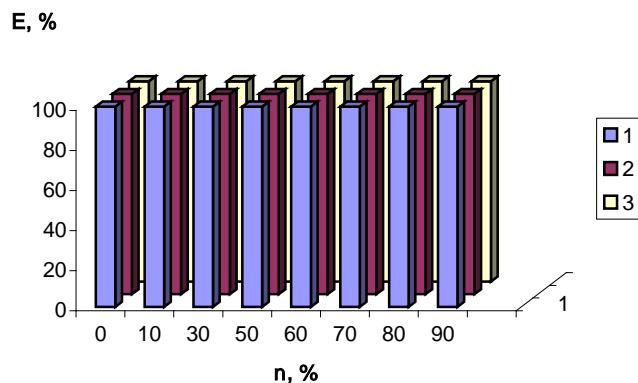


Рис. 4. Зависимость эффективности процесса ультраfiltrации воды содержащей гуминовые вещества и коагулянт от степени отбора пермеата: водопроводная (1), дистиллированная (2) вода, суспензия шлам-коагулятов после обработки водопроводной воды коагулянт (3). $\Delta P = 0,3 \text{ МПа}$, $\text{pH} = 7$, $C_{\text{гк}} = 10 \text{ мг/дм}^3$, $C_{\text{CFS-SOLVO}} = 0,11 \text{ мг/дм}^3$

Визуально было установлено, что коагуляты, которые сформированы при обработке дистиллированной воды CFS-SOLVO[®], имеют значительно меньшие размеры агрегатов, чем коагуляционные структуры, образованные при обработке водопроводной воды. Таким образом, можно констатировать, что органические и минеральные примеси водопроводной воды оказывают содействие процессу коагуляции и агрегации коагулятов, увеличивая их удельный вес. Вероятно минеральные примеси выступают центрами формирования коагуляционных структур, а функциональные группы органических веществ оказывают содействие агрегации этих структур по механизму комплексообразования и адсорбции.

Как видно из рис. 5, кривая 1, предварительная очистка воды коагуляцией перед процессом ультраfiltrации позволяет сохранить практически стабильной производительность процесса даже при увеличении степени отбора пермеата. Следует отметить, что при отсутствии примесей в воде возрастает концентрация коагулянта, необходимая как для обеспечения эффективности самого процесса коагуляции, так и для образования динамической мембраны в процессе ультраfiltrации (рис.5, кривые 1,2).

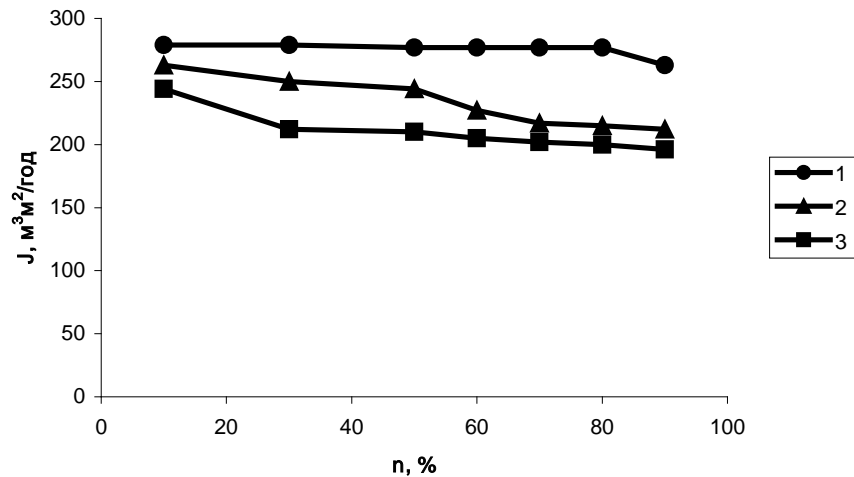


Рис. 5. Зависимость производительности процесса ультраfiltrации воды с гуминовыми примесями и коагулянтот от степени отбора пермеата: водопроводная (1), дистиллированная (2) вода, суспензия шламт-коагулятов после обработки водопроводной воды (3). $C_{\text{CFS-SOLVO}}$ – концентрация введенного в водопроводную и дистиллированную воду 0,11 и 0,18 мг/дм³ соответственно. $P = 0,3$ МПа, мембрана УПМ-50.

Особенно следует отметить возможность высокопроизводительного ультраfiltrационного разделения суспензии шлама-коагулята, полученного после осветления воды методом седиментации, концентрация гетерогенных примесей в котором значительно выше в сравнении с речной водой (рис.5, кривая 3). Это указывает на то, что процесс коагуляции и ультраfiltrации природной, высокоцветной маломутной воды, можно объединить и проводить в одном аппарате, тем самым значительно снизить, как капитальные, так и эксплуатационные вложения на очистные сооружения, благодаря исключению из технологической схемы отстойников, и сокращению численности обслуживающего персонала.

Выводы

Исследовано влияние реагента CFS-SOLVO[®] на эффективность ультраfiltrационной очистки воды от фитопланктона и гуминовых веществ. Показано, что его использование как для передмембранной обработки воды, так и в реагентно-баромембранном методе, при реализации процесса в одном аппарате,

позволяет повысить эффективность и производительность очистки воды. Следует отметить, что эффективная коагуляция при использовании CFS-SOLVO[®] обеспечивается меньшей концентрацией реагента сравнительно с $Al_2(SO_4)_3$, что важно с экологической точки зрения. Кроме того, с гигиеничной точки зрения преимущество данного реагента состоит и в снижении остаточного алюминия в очищенной воде.

Литература

1. Гончарук В.В. Экологические аспекты современных технологий охраны водной среды. - К: Научная мысль, 2005. - 399 с.
2. Терновцев В.О. Улучшение очистки воды поверхностных источников в условиях повышенной антропогенной нагрузки // Проблемы водоснабжения, водоотвод и гидравлики. - Киев, 2008. - С. 4- 11.
3. Baker R.W. Membrane technology and applications. New York: McGraw-Hill, 2000. - 514 с.
4. Брик М.Т. Питьевая вода и мембранные технологии // Научные записки НАУКМА. - 2000. - Т. 18. - С. 4-24.
5. Cho J., Amy G., Pellegrino J. Membrane filtration of natural organic matter: factors and mechanisms affecting rejection and flux decline with charged ultrafiltration membrane // J. Membr. Sci. - 2000. - V. 169. - С. 89-110.
6. Watson M., Hornburg C.D. Low-energy membrane nanofiltration for removal of color, organics and hardness from drinking water supplies // Desalination. - 1989. - V. 72. - P. 11-24.
7. Kim H.-C., Hong J.-H., Lee S. Fouling of ultrafiltration membranes by natural organic matter after coagulation treatment: a comparasion of different initial mixing conditions // J. Membr. Sci. - 2006. - V. 283. - P. 266-272.
8. Guidgui C., Rouch J.C., Durand-Bourlier C. et al. Impact of coagulation conditions on the in-line coagulation/UF process for drinking water production // Desalination. - 2002. - V. 147. - P. 95-100.

9. Park P.-K., Lee C.H., Choi C.-J. et al. Effect of the removal of NOMs on the performance of a coagulation-UF membrane system for drinking water production // *Desalination*. - 2002. - V. 145. - P. 237-245.

10. Konieczny K., Sakol D., Plonka J. et al. Coagulation-ultrafiltration system for river water treatment // *Desalination*. - 2009. - V. 240. - P. 151-159.

11. Гончарук В.В. Концепция выбора перечня показателей и их нормативных обозначений для определения гигиенических требований и контроля за качеством питьевой воды в Украине // *Химия и технология воды*. - 2008. Часть 11. - С. 52-111.

12. Rondeau V., Commenges D., Jacqmin-Gadda H., Dartigues J.F. Relation between Aluminium Concentrations in Drinking Water and Alzheimer's Disease: An 8-year Follow-up Study // *American Journal of Epidemiology*. - 2000. - V. 152. - P. 59-66.

Работа выполнена в рамках общего проекта Академии наук Украины и Болгарской Академии наук «Разработка альтернативных методов очистки и анализа воды»

Shkavro Z., Kochkodan V., Bardarska G., Dobrev X., Goncharuk V.

PURIFICATION OF WATER FROM NATURAL BASINS BY REAGENT-BAROMEMBRANE METHOD

The effect of addition of coagulant-flocculent-sorbent on the basis on the aluminum chloride hydroxide sulfate (CFS-SOLVO[®]) on the parameters of ultrafiltration treatment of river water in the period of intensive water ‘blossoming’ was studied. It was shown that reagent-baromembrane methods enhances the efficiency of ultrafiltration purification of natural water with high color and low content of heterogeneous mineral admixtures.