

УДК 628.541.18

**Е.М. Светлейшая, Т.Е. Митченко, И.М. Астрелин**

**УДАЛЕНИЕ ПРИРОДНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ  
УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИЕЙ  
С ДОЗИРОВАНИЕМ КОАГУЛЯНТА В ПОТОК**

Национальный технический университет Украины  
"Киевский политехнический институт", г. Киев

*Установлена лимитирующая стадия процесса и предложен механизм удаления природных органических веществ в широком диапазоне доз коагулянта при помощи комбинированной технологии "ин-лайн" коагуляции – ультрафильтрации. Определены рациональные условия ведения процесса, а именно: вид и доза коагулянта, диапазон температур и рН, продолжительность контакта.*

**Ключевые слова:** адсорбция UV254, гуминовые вещества, "ин-лайн" коагуляция, коагулянт, пентагидроксихлорид алюминия, трансмембранное давление, ультрафильтрация.

**Введение.** Река Днепр – один из главных источников технологической и питьевой воды Украины. Так, воду из рек днепровского бассейна используют более 20 тепловых и одна атомная станции. Характерной особенностью днепровской воды является присутствие в ней в больших количествах взвешенных и органических веществ. В то же время около 90% водоочистных сооружений Украины на стадии предварительной очистки используют такие устаревшие технологии, как известкование и коагуляция с дальнейшим отстаиванием или механическим фильтрованием, которые не обеспечивают эффективного удаления взвешенных и органических веществ.

Ультрафильтрация (УФ) – современный, экономичный и экологически безопасный мембранный метод очистки воды от мелкодисперсных взвесей, коллоидных частиц и крупномолекулярных органических соединений. Однако этим методом можно снизить содержание гуминовых веществ (ГВ) в днепровской воде не более чем на 10 – 15%,

© Е.М. Светлейшая, Т.Е. Митченко, И.М. Астрелин, 2014

что связано со специфическим молекулярно-весовым распределением ГВ в воде. Согласно результатам проведенных исследований средняя молекулярная масса ГВ в воде р. Днепр составляет 3,6 кДа [1], в то время как среднее молекулярное отсечение УФ-мембран – 10 – 100 кДа. Следовательно, необходимо было укрупнить размер молекул ГВ. Одним из эффективных методов интенсификации процесса удаления ГВ ультрафильтрацией может быть дозирование коагулянта перед УФ-мембраной.

В работах [2 – 4] достаточно подробно описано задерживание ГВ при помощи комбинированной технологии традиционной коагуляции – ультрафильтрации, которая подразумевает наличие промежуточных стадий между дозированием коагулянта в воду и подачей коагулированной воды на УФ-мембрану. Недостатками такой организации процесса является перегруженность технологической схемы дополнительными стадиями (отстаивание, механическое фильтрование) и образование большого количества сточных вод. В то же время мало внимания уделено исследованию технологии "ин-лайн" коагуляции – ультрафильтрации, при которой коагулянт дозируется непосредственно в поток перед мембраной с обеспечением минимально возможного времени контакта, что позволяет сократить технологическую цепочку и существенно уменьшить количество образующихся сточных вод.

Для обеспечения высокой эффективности удаления ГВ при помощи указанной технологии необходимо было изучить механизм данного процесса. Анализ работ [5 – 6] дал возможность выделить следующие стадии классической коагуляции, которые протекают и в случае комбинированной технологии "ин-лайн" коагуляции – ультрафильтрации и могут лимитировать задерживание ГВ:

- гидролиз коагулянта с образованием мицелл;
- образование и созревание хлопьев;
- формирование вторичного фильтровального слоя (ВФС) на поверхности УФ-мембраны.

Цель данной работы – исследование механизма и поиск лимитирующей стадии процесса удаления ГВ при помощи комбинированной технологии "ин-лайн" коагуляции – ультрафильтрации для нахождения путей его интенсификации.

**Методика эксперимента.** В качестве объекта исследования была использована фильтровальная ячейка с УФ-мембраной DOW UF™ из

гидролизованного поливинилидендифторида (Н-PVDF), характеристики которой следующие:

Вид мембраны.....	Полые волокна
Размер пор, мкм.....	0,03
Молекулярное отсечение, кДа.....	30 – 100
Угол смачивания, град.....	43
Тип и направление фильтрования	Тупиковый, "снаружи внутрь"
Рабочая температура, °С.....	0 – 40
Рабочий диапазон рН.....	2 – 11
Максимальное рабочее давление, не более, МПа.....	0,21

Принципиальная схема лабораторной установки ультрафильтрации представлена на рис. 1. Вода из накопительной емкости нагнетающим насосом подается на фильтровальную ячейку, которая работает в тупиковом режиме фильтрования "снаружи внутрь" волокон. Фильтрование осуществляется при постоянном расходе, изменение давления контролируется с помощью манометра РІ. При необходимости в исходную воду дозируется коагулянт насосом-дозатором из емкости коагулянта. Продолжительность контакта коагулянта с водой регулируется посредством изменения длины трубопровода.

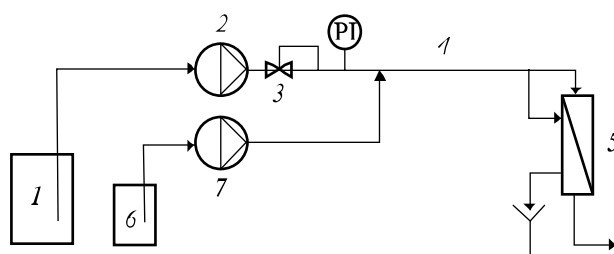


Рис. 1. Принципиальная технологическая схема лабораторной установки ультрафильтрации: 1 — накопительная емкость исходной воды; 2 — нагнетающий насос; 3 — редуцирующий клапан; 4 — трубопровод регулируемой длины; 5 — лабораторная мембранная ячейка; 6 — емкость коагулянта; 7 — насос-дозатор коагулянта; РІ — манометр.

При проведении экспериментов были использованы образцы воды р. Днепр, показатели качества которой следующие:

рН.....	6,5 – 8
Мутность, мг/дм <sup>3</sup> .....	0,2 – 3,0
Цветность, град.....	80,0 – 197,0
Адсорбция UV 254, см <sup>-1</sup> .....	0,48 – 0,59
Перманганатная окисляемость (ПО), мгО <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup> .....	8,0 – 16,0

Определение адсорбции UV 254 проводили с использованием спектрофотометра Lambda XLS производства "Perkin Elmer".

Характеристики коагулянта пентагидроксихлорида алюминия следующие:

Внешний вид.....	Зеленовато-жёлтая жидкость
Массовая часть оксида алюминия, %.....	17±0,5
Относительная основность, %.....	43±2
Плотность при 20°С, г/см <sup>3</sup> .....	1,36±0,05
Массовая часть Cl, %.....	18±5
рН.....	0,5...1,5

Лимитирующую стадию процесса задерживания ГВ ультрафильтрацией с "ин-лайн" коагуляцией исследовали посредством изменения дозы коагулянта (1 – 10 мг Al/дм<sup>3</sup>), температуры (15 – 30°С, шаг 5°С), рН исходной воды (7 – 8,5, шаг 0,5), продолжительности контакта воды с коагулянтом (0 – 90 с, шаг 15 с).

Оценку эффективности задерживания ГВ УФ-мембраной осуществляли с использованием следующих критериев сравнения: степень снижения ПО ( $\alpha$ ) и адсорбции UV 254 ( $\gamma$ ), изменение трансмембранного давления ( $\Delta TMD$ ).

**Результаты и их обсуждение.** На первом этапе исследования было изучено влияние изменения дозы коагулянта (ДК) на степень удаления ГВ из воды р. Днепр ультрафильтрацией с "ин-лайн" коагуляцией. На рис. 2 представлена зависимость параметров  $\alpha$  и  $\gamma$  от дозы коагулянта. Видно, что степень очистки воды возрастает прямо пропорционально с увеличением дозы коагулянта. Это подтверждается расчетными значениями величин достоверности аппроксимации. Максимальная степень очистки воды достигает для ДК 10 мг Al/дм<sup>3</sup> и составляет 70 и 86% соответственно для параметров  $\alpha$  и  $\gamma$ .

Одним из критериев, характеризующих плотность ВФС на поверхности мембраны, является трансмембранное давление. На рис. 3 представлена зависимость изменения ТМД от дозы вводимого коагулянта.

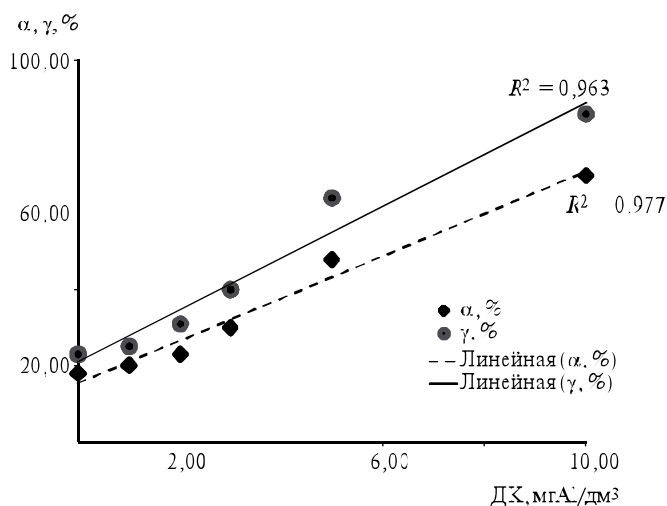


Рис. 2. Зависимость параметров  $\alpha$  и  $\gamma$  от дозы коагулянта (ДК) пентагидроксихлорида алюминия при 20°C.

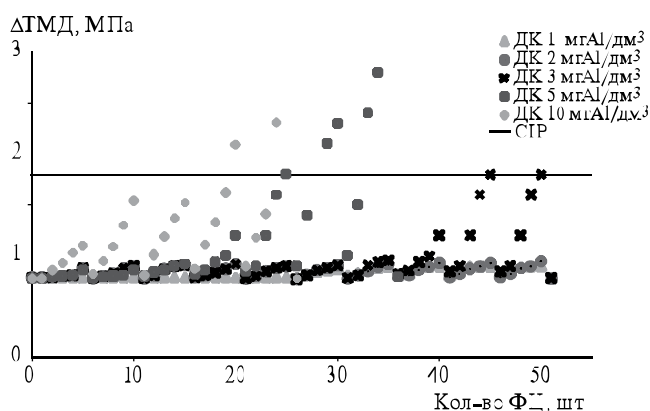


Рис. 3. Зависимость изменения трансмембранного давления от продолжительности эксплуатации мембраны. Продолжительность одного фильтроцикла (ФЦ) – 40 мин. СР – химическая регенерация мембраны – проводится при превышении значения  $\Delta$ ТМД в 0,18 МПа.

Анализ данных рис. 3 указывает, что для ДК, составляющей 5 и 10 мг Аl/дм<sup>3</sup>, значения  $\Delta$ ТМД превышают предельно допустимые (0,18 МПа) уже после 20-го ФЦ. В то же время для ДК 1 и 2 мг Аl/дм<sup>3</sup>  $\Delta$ ТМД за один ФЦ не превышает 0,1 МПа и остается стабильным на

протяжении 50-ти ФЦ. Для дозы коагулянта  $3 \text{ мг Al/дм}^3$  ΔТМД приобретает нарастающий характер после 30-го ФЦ и достигает предельно допустимых значений к 40-му ФЦ, что указывает на достаточно высокий потенциал загрязнения поверхности мембраны.

На основании полученных данных можно сделать несколько заключений. Во-первых, плотность ВФС зависит от количества введенного коагулянта и увеличивается с возрастанием ДК. В диапазоне низких ДК ( $1-2 \text{ мг Al/дм}^3$ ) ВФС не образуется или образуется, но с такой плотностью и толщиной, которые не вызывают увеличение ТМД. Во-вторых, образование ВФС является лимитирующей стадией в диапазоне высоких ДК ( $5-10 \text{ мг Al/дм}^3$ ), но не является таковой в диапазоне низких ДК. В-третьих, дальнейшие исследования комбинированной технологии "ин-лайн" коагуляции – ультрафильтрации можно проводить только в диапазоне низких ДК, т.е. не должны превышать  $2 \text{ мг Al/дм}^3$ , так как дальнейшее повышение последних приводит к существенному росту ТМД и, следовательно, необратимому загрязнению поверхности УФ-мембраны избыточным количеством коагулянта.

Одними из наиболее эффективных параметров, влияющих на полноту прохождения гидролиза в теории классической коагуляции, являются температура и рН исходной воды [5]. На следующем этапе исследования изучено их влияние на эффективность очистки воды от ГВ комбинированной технологией "ин-лайн" коагуляции – ультрафильтрации. На рис. 4 представлена зависимость  $\alpha$  и  $\gamma$  от температуры в диапазоне ДК  $1-2 \text{ мг Al/дм}^3$ . Видно, что температура не оказывает существенного влияния на степень задерживания ГВ указанной технологией в исследованных диапазонах ДК и температур.

Видно, что для задерживания ГВ оптимальный диапазон значений рН –  $7,5-8$ . Полученную зависимость можно объяснить следующим образом. В данном диапазоне рН достигается достаточно высокое значение положительного заряда флокул гидролизованного коагулянта, что увеличивает притягивание отрицательно заряженных молекул ГВ. Это предположение соотносится с результатами, представленными в [5, 6]. При рН  $> 8$  возможно частичное растворение образовавшихся флокул, что согласуется с принципом Ле Шателье. Наибольшая степень очистки воды наблюдается для ДК  $2 \text{ мг Al/дм}^3$  и составляет  $50-55\%$ , что на  $20\%$  выше данных, полученных при начальных условиях работы (см. рис. 2).

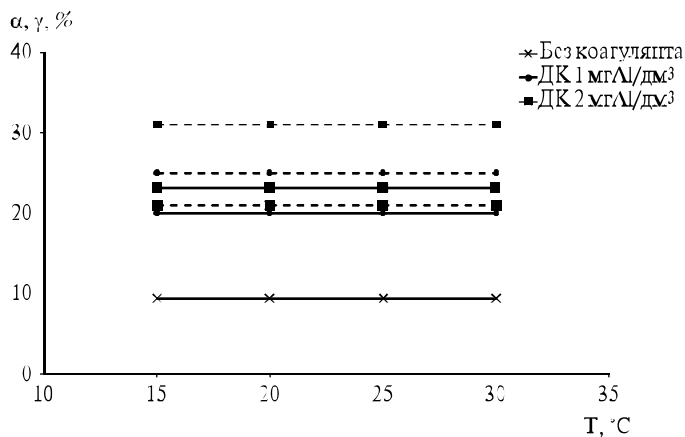


Рис. 4. Зависимость  $\alpha$  (—) и  $\gamma$  (---) от температуры в диапазоне доз коагулянта 1 – 2 мг/дм<sup>3</sup>.

На рис. 5, а представлена зависимость  $\gamma$  от рН исходной воды для диапазона низких доз коагулянта.

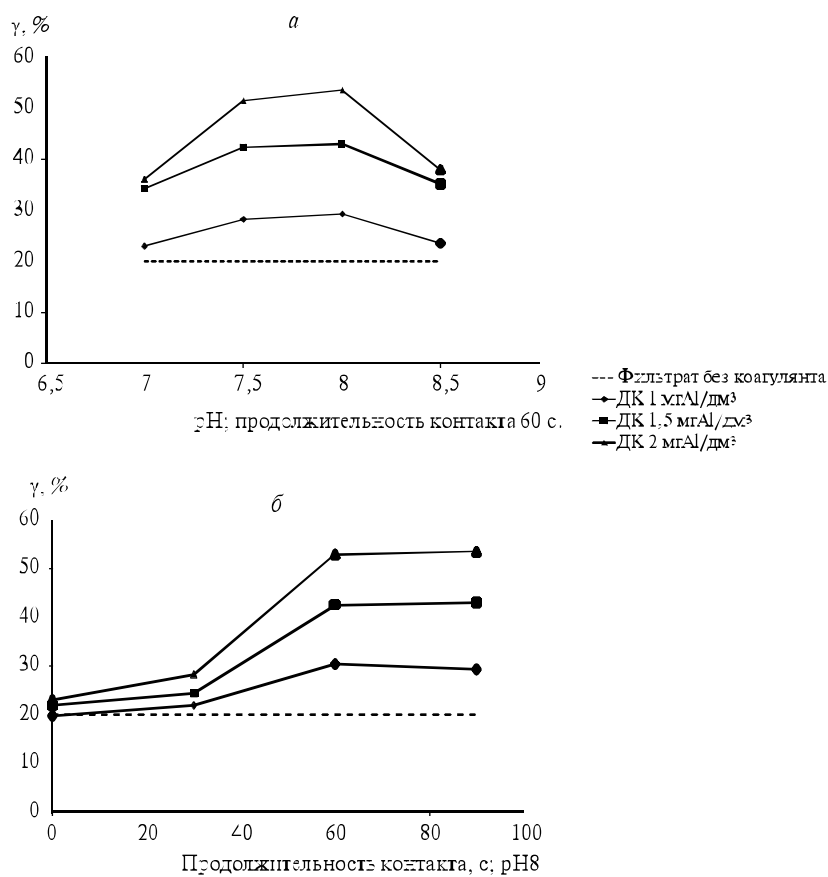


Рис. 5. Зависимость  $\gamma$  от рН исходной воды (а) и продолжительности контакта (б) для коагулянта пентагидроксихлорида алюминия.



Из рис. 4, 5, а следует, что температура не оказывает существенного влияния на степень задерживания ГВ ультрафильтрацией с "ин-лайн" коагуляцией, в то время как рН – наоборот. Это свидетельствует о том, что гидролиз коагулянта не является лимитирующей стадией процесса задерживания ГВ в диапазоне низких доз коагулянта. Кроме степени гидролиза, рН также заметно влияет на образование и созревание хлопьев коагулянта [5]. Для проверки данного предположения было исследовано влияние на степень задерживания ГВ продолжительности контакта – фактора, оказывающего также воздействие и на созревание хлопьев (см. рис. 5, б).

Анализ данных, представленных на рис. 5, б, дает возможность заключить, что с увеличением продолжительности контакта степень задерживания ГВ повышается. Причем на отрезке 0 – 30 с наблюдается ее плавное повышение, 30 – 60 с – резкое и 60 – 90 с – выход на плато. При продолжительности контакта коагулянта с водой в течение 60 с достигается граничная степень очистки воды, и дальнейшего увеличения продолжительности контакта не требуется. Очевидно, что стадия созревания хлопьев в потоке очищаемой воды до осаждения на мембране является лимитирующей в диапазоне низких доз коагулянта. Существенное влияние рН на степень задерживания ГВ ультрафильтрацией с "ин-лайн" коагуляцией указывает на нейтрализационный механизм задерживания ГВ – увеличение положительного заряда флокул коагулянта с возрастанием рН воды интенсифицирует притяжение отрицательно заряженных молекул ГВ.

Согласно вышеизложенному механизм задерживания ГВ комбинированной технологией "ин-лайн" коагуляции – ультрафильтрации отличается в диапазоне низких и высоких ДК. В диапазоне высоких ДК достаточно эффективное задерживание ГВ обусловлено образованием плотного ВФС на поверхности УФ-мембраны. В то же время такой ВФС приводит к резкому повышению ТМД и снижению производительности мембраны, что делает нецелесообразным превышение ДК в 2 мг/дм<sup>3</sup>. Задерживание ГВ в диапазоне низких доз коагулянта обусловлено нейтрализационным взаимодействием положительно заряженных флокул коагулянта с отрицательно заряженными молекулами ГВ [5, 6]. Лимитирующей стадией в диапазоне низких доз коагулянта является стадия формирования и созревания хлопьев.



**Выводы.** Определены лимитирующие стадии и предложен механизм протекания задерживания ГВ ультрафильтрацией с "ин-лайн" коагуляцией. Показано, что в диапазоне низких и высоких доз коагулянта лимитирующая стадия процесса и механизм задерживания ГВ отличаются. Образование плотного ВФС является лимитирующей стадией в диапазоне высоких ДК, а в диапазоне низких доз коагулянта – формирование и созревание хлопьев коагулянта. Существенное влияние pH на степень задерживания ГВ комбинированной технологией "ин-лайн" коагуляции – ультрафильтрации указывает на преобладание нейтрализационного механизма взаимодействия ГВ с флокулами коагулянта.

Установлены рациональные условия ведения процесса: коагулянт – пентагидроксихлорид алюминия, доза коагулянта – 2 мг Al/дм<sup>3</sup>, продолжительность контакта коагулянта с водой – 60 с, pH исходной воды 7,5 – 8. При соблюдении данных условий степень снижения содержания ГВ в исходной воде составляет при стабильном трансмембранном давлении 50 – 55%.

**Резюме.** Встановлено лімітуючу стадію і запропоновано механізм процесу видалення природних органічних речовин в широкому діапазоні доз коагулянту комбінованою технологією "ін-лайн" коагуляції – ультрафільтрації. Визначені раціональні умови ведення процесу, а саме: вид та доза коагулянту, діапазон температур і pH, час контакту.

*E.M. Sviatileishaya, T.E. Mitchenco, I.M. Astrelin*

## **REMOVAL OF NATURAL ORGANIC MATTERS BY ULTRAFILTRATION WITH COAGULANT DISPENSING IN A FLOW**

### **Summary**

Limiting stage and mechanism of NOM removal for wide range of coagulant dose by "in-line" coagulation ultrafiltration technology is proposed. Next rational conditions of the process are determined: type and dose of coagulant, temperature and pH range, contact time.

### Список использованной литературы

- [1] *Светлейшая Е.М., Митченко Т.Е., Стердер П.В.* // Вест. НТУУ ХПИ. – 2010. – №3 – С.103–111.
- [2] *Kim S.-H., Moon S.-Y., Yoon C.-H.* // Desalination. – 2005. – N 177. – P.201–207.
- [3] *Choi K.Y., Dempsey B.A.* // Water Res. – 2004. – **38**. – P.4271–4281.
- [4] *Wang J., Wang X.C.* // J. Environ. Sci. – 2006. – **5**, N 18. – P.880–884.
- [5] *Запольский А.К.* Очистка воды коагулированием. – Каменец-Подольский: ЧП "Медоборы-2006", 2011. – 296 с.
- [6] *Zularisam A. W., Ismail A. F., Salim R.* // Desalination. – 2006. – N 194. – P.211–231.

Поступила в редакцию 09.04.2013 г.