примесей до 85-95%. Однако этот метод также не лишен недостатков: значительные затраты на реагенты и содержание реагентного хозяйства.

Также следует отметить, что улучшить процесс флотационной очистки возможно также изменением температуры водовоздушной смеси. Но менять температуру самой воды не всегда рационально, потому логичнее будет обработка исходной воды охлажденным воздухом, благодаря чему произойдет теплообмен между водой и пузырьками, а, значит, уменьшится температура воды и улучшится эффект очистки. Этот метод также потребует дополнительных затрат на электроэнергию и обслуживание данной установки.

Выводы. Как видно из изложенного наиболее важными факторами являются давление, температура, время насыщения и способ взаимодействия пузырьков воздуха с загрязнениями. Метод напорной флотации достаточно перспективен. Вместе с тем, проводимые различными авторами исследований вопросов флотации маломутных цветных вод по-прежнему остаются малоизученными. В связи с этим нами поставлена задача исследовать влияние указанных выше факторов на эффективность процесса очистки маломутных вод.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Журба М.Г., Соколов Л.И., Говорова Ж.М. Водоснабжение. Проектирование систем и сооружений. М.: Издательство АСВ, 2003.- Т.2.- 496с.
2. Фрог Б.Н., Левченко А.П. Водоподготовка: Учебн. пособие для вузов. М. Издательство МГУ, 1996 г. 680 с; 178 ил.
3. Edzwald J. K. Dissolved air flotation and me // Water Research. 2010. № 44. P. 2077–2106.
4. Классен В.И., Глембоцкий В.А. Флотация. М.: Недра, 1973.- 383с.
5. Дегремон. Технический справочник по обработке воды: в 2.т. – СПб.: Новый журнал, 2007.- 1695с.
6. Кофман В.Я. Напорная флотация в водоподготовке // Водоснабжение и санитарная техника.- №5.- М., 2013.- С. 23-26.
7. Фомина В.Ф., Фомин А.В. Эффективность внедрения напорной флотации для подготовки питьевой воды в республике коми // Известия Коми научного центра УрО РАН. Выпуск 4(16). Сыктывкар, 2013. С. 80-88.
8. Ивкин П.А., Латышев Н.С. Совершенствование технологии очистки высокоцветных и маломутных вод // Водоснабжение и санитарная техника.- №7.- М., 2010.- С. 38-47.
9. Adlan, M. N., Palaniandy, P., Aziz, H. A. Optimization of coagulation and dissolved air flotation (DAF) treatment of semi-aerobic landfill leachate using response surface methodology (RSM).Desalination, 2011, 277 (1-3), P.74-82.
10. Haarhoff, J. Dissolved air flotatioin; progress and prospects for drinking water treatment. Journal of Water Supplay: Research and Technology-Aqua, 2008, 57 (8), P.555-567

УДК 628.168:628.35

Нечитайло Н.П., Нагорная Е.К.
Государственное высшее учебное заведение
«Приднепровская государственная академия строительства и архитектуры»

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО-ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ПРИМЕНЕНИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫХ УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИОННЫХ МЕМБРАН ДЛЯ УДАЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ ИЗ СТОЧНЫХ ВОД

Введение. При обработке муниципальных сточных вод на существующих городских очистных сооружениях не происходит удаление биогенных элементов на достаточном уровне, что ведёт к их сбросу в объекты водопользования. Недостаточно очищенные сточные воды, которые обогащены органическими соединениями азотной группы и фосфатами, приводят к эвтрофикации водоемов.

Для решения данной задачи, необходимо производить реконструкцию очистных сооружений по принципу аноксидно-анаэробно-аэробных зон [1-3]. Однако стоит отметить, что удаление фосфатов не всегда возможно при вышеуказанных технологиях или же сопряжено со сложностью эксплуатации. Для удаления фосфатов наиболее часто используются химическое осаждение с введением Al^{3+} или Fe^{3+}. При этом для удаления одной молекулы PO_4 требуется полторы молекулы алюминия. На качество извлечения фосфора, влияет также содержание взвешенных веществ в воде. Так, при введении 15-17 мг/л Al_2O_3 в сточные воды после вторичных отстойников и содержании до 15 мг/л взвешенных веществ, происходит удаление порядка 75-80 % общего фосфора. При последующем фильтровании этот эффект повышается до 90 %. При росте концентрации взвеси до 30-36 мг/л эффект обработки при той же дозе коагулянта снижается до 50 %, что объясняется тем, что значительная часть фосфора содержится во взвешенных веществах, которые в основном обусловлены выносом активного ила из вторичных отстойников. Проведение исследований по вводу осаждающих реагентов на различных стадия обработки стоков выявили ряд негативных последствий. Они связанных в первую очередь с подавлением жизнедеятельности микроорганизмов в аэротенках, а также накоплению алюминия в избыточном активном иле, что является существенным недостатком.

Как показал опыт эксплуатации на действующих очистных сооружениях, реагентное удаление фосфора оказалось не столь эффективным, как при лабораторных исследования. Это объясняется тем, что существует масса отклоняющих факторов, которые влияют на прохождение процесса. Также стоит отметить, что данная технология не исключает реконструкции очистных сооружений для удаления азотосодержащих биогенных элементов. В табл. 1 приведены данные по извлечению основных загрязнений муниципальных сточных вод при различных технологиях обработки.

Таблица 1 - Расчетные показатели удаления основных загрязнений муниципальных сточных вод

Вид очистки	Расчетные показатели удаления, %			
	$БПК_5$	Взвешенные вещества	Общий фосфор	Общий азот
Механическая	≥30	≥60	≥15	≥15
Механическая с коагуляцией	55-70	80-90	75-90	25-35
Традиционная биологическая	≥90	≥90	5-10	≥30
Биохимическая	90-95	90-95	75-80	≥35
Глубокое удаление биогенных элементов	95-97	90-95	90-95	60-85

Цель и задачи. Авторами предлагается альтернативная технология доочистки сточных вод от фосфатов на модифицированных ультрафильтрационных напорных мембранах. Данное технологическое решение может быть использовано в качестве доочистки сточных вод после полной биологической очистки вместо песчаных фильтров или после них, что позволит снизить нагрузку на мембрану по взвешенным веществам. При этом для модификации поверхности используется оксихлорид алюминия, который дозируется также во время работы установки, что позволяет связывать фосфаты и поддерживать образовавшийся модифицированный слой в равновесии. Известно, что при применении ультрафильтрационных модулей для доочистки стоков в напорном режиме они работают только по взвешенным вещест-

вам, а по органическим соединениям снижение практически не происходит. Для проверки теоретических предположений о возможности доочистки сточных вод на модифицированной ультрафильтрационной мембраны по извлечению биогенных элементов из очищенных биологическим способом сточных вод были проведены натурные испытания на полупромышленной установке.

В качестве управляющих факторов в эксперименте принимали рабочее давление перед мембраной, циркуляционный расход над поверхностью мембраны, расход реагентов, межрегенарационный период, длительность циклов промывки мембраны и удельный расход на промывку. В качестве выходных факторов принимаем качество воды, удельный расход воды на 1 м^2 поверхности мембраны. В качестве возмущающих факторов принимали отклонение качества воды в источнике, изменение температуры.

Целью эксперимента является исследование свойств модифицированных ультрафильтрационных мембран при обработке муниципальных сточных вод на конечной стадии очистки.

Задачи проведения эксперимента:

- определить эксплуатационные параметры по удельному расходу при фиксированном давлении, с учетом модификации поверхности мембран реагентами;
- установить дозы алюминий содержащего реагента для обеспечения поддержания динамического слоя на поверхности мембраны, который обеспечивает снижение концентрации по БПК, взвесям и загрязнениям азотной группы;
- установить дозы реагентов для обеспечения модификации поверхности мембраны для обеспечения условий максимального удаления фосфора;
- установить рабочие циклы, время между промывками, методы промывки и реагенты необходимые для промывки, с учетом сохранения модифицирующего слоя.

Гипотеза. При помощи модифицированной ультрафильтрационной мембраны с добавлением реагента обуславливающего образование динамического слоя, произвести максимальное удаление загрязнений по взвешенным веществам, БПК$_5$, фосфору и попутно снизить загрязнения азотной группы, а также на физическом уровне извлечь патогенную микрофлору, что позволит снизить последующую дозировку хлорных реагентов.

Методика. Проведение исследования на физической модели экспериментальным способом. Для экспериментального исследования применяли доочистку сточных воды на биологических очистных сооружениях Приднепровской ТЭС. Сточные воды на доочистку поступали после полной биологической очистки.

Основными показателями качества воды, по которым проводился контроль до и после обработки были: БПК$_5$, взвешенные вещества, фосфор общий, нитриты, нитраты, азот аммонийный.

Основные рабочие параметры: удельный расход воды на поверхности мембраны, рабочее давление, расходы модифицирующего реагента – коагулянт, время работы установки в межрегенерационный период, расходы воды на промывку.

Для проведения экспериментального исследования была разработана установка на основе промышленной половолоконной мембраны с площадью активной поверхности 5 м^2. Схема установки представлена на рис. 1, также представлена фотография пилотного образца рис. 2.

На первой стадии эксперимента была проведена модификация поверхности мембраны путем пропускания воды с постоянным дозированием в нее оксихлорида алюминия, что позволило снизить эффективный диаметр пор. Реагент вносится при дозирующего насоса НД1. Циркуляция производится без сброса пермеата, вся вода возвращается по циркуляционному контуру на всасывание в насос Н1.

Было сделано предположение, что снижение диаметра пор позволяет более эффективно удалять биогенные элементы и при постоянном дозировании коагулянта также повышается эффективность удаления фосфатов.

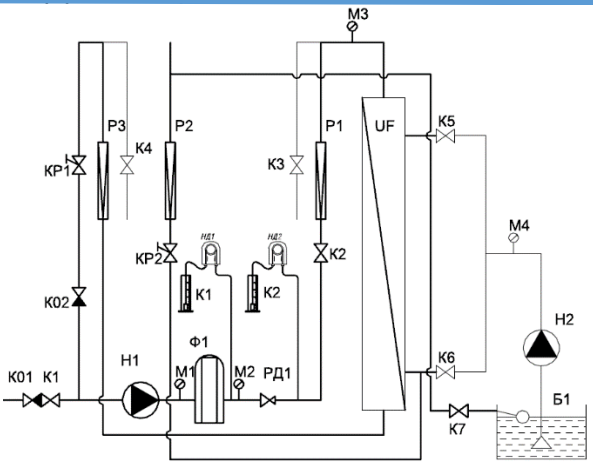

Рис. 1. Схема экспериментальной установки

КО1, КО2 - клапана обратные; К1, К2, К3, К4, К5, К6, К7- краны шаровые; Н1- насос подачи воды; Н2 – насос подачи промывной воды; М1, М2, М3, М4 - манометры; Ф1- фильтр дисковый; РД1 – редуктор давления; Р1, Р2, Р3 – ротаметры; UF- мембрана ультрафильтрации; КР1, КР2 - клапана регулирования расхода на подаче и рециркуляции; Б1 - бак запаса промывной воды; НД1 - насос дозатор коагулянта; НД2 – насос дозатор флокулянта; КМ1, КМ2 - колба мерная.

Рис. 2. Пилотная установка

Модификация поверхности объясняется теорией гелеобразования на поверхности мембраны. С точки зрения формирования селективного слоя данный процесс можно объяснить согласно следующей теории [4]. При гелеобразовании происходит переход вещества из пересыщенного раствора мембраннообразующей добавки в твердую фазу, обладающую меньшей энергией. Избыток энергии превращается в теплоту, что замедляет кристаллизацию. Гелеобразование на поверхности мембраны происходит по принципу кристаллизации с образованием твердой фазы, выделяющейся из раствора, подаваемого на мембрану. При ультрафильтрации происходит разделение на поверхности мембраны целевого продукта и загрязнений. Образование гелевой фазы на поверхности мембраны может происходить только в растворах, в которых концентрация кристаллизующегося вещества превышает концентрацию насыщения, то есть в пересыщенных растворах. Это подтверждается теорией гелевой и концентрационной поляризации. Соответственно, при ультрафильтрации пресыщение наступает в примембранной зоне. Пресыщение раствора характеризуется его абсолютным значением, то есть разностью $x^{/} - x_0$ между концентрацией пересыщенного $x^{/}$ и насыщенного x_0 растворов, или относительным пресыщением $\left(x^{/} - x_0\right)/x_0$.

Для поддержания постоянных свойств модифицированной мембраны в сток вводится алюминий содержащий реагент - оксихлорид алюминия, который выполняет комплексное воздействие, укрупняет взвешенные вещества, осаждает фосфаты, модифицирует поверхность мембраны. Дополнительным эффектом при применении мембран ультрафильтрации является устранение на физическом уровне бактериально-вирусной угрозы. Все выше перечисленные факторы показывают, что применение модифицированной мембранной технологии позволит практически полностью исключить обеззараживание на конечной стадии обработки.

Снижение диаметра пор – частичная закупорка - осуществляется для придания эффективного размера порам с большим

диаметром, чем средний расчетный размер. Оценка эффективности закупорки осуществляется по росту перепада давления на мембране, с последующей оценкой селективной способности. Стоит отметить, что обработанные сточные воды имеют высокую микробиологическую загрязненность, что может крайне негативно отразится на эксплуатационных характеристиках мембран.

Биологическое обрастание авторами [5] было названо «Ахиллесовой пятой» мембранных методов обработки. Потому, что микроорганизмы способны к размножению в течение длительного времени используя биоразлагаемые примеси из питательной воды, даже если их удаление происходит более чем на 99 % на предыдущих стадиях обработки.

Биозагрязнения могут обуславливать следующие неблагоприятные факторы воздействия на мембранные системы [6-8]:

- снижение трансмембранного потока в связи с формированием биопленки, которая снижает проницаемость поверхности мембраны;
- увеличение перепада давлением на мембране, что требует увеличения давления с питающей стороны;
- мембранная биодеградация, вызванная кислой средой в результате образования побочных продуктов жизнедеятельности биопленки на поверхности мембраны. Например, мембраны из ацетат целлюлозы наиболее восприимчивы к биодеградации [9, 10];
- увеличение проницаемости задерживаемых веществ и снижение качества воды в связи с накоплением в биопленке на поверхности мембраны загрязнений, что увеличивает степень концентрационной поляризации;
- увеличение энергозатрат на продавливание воды сквозь мембрану.

Четкое представление о бактериальном развитии и образовании пленки на поверхности мембраны позволят обеспечить бесперебойную работу системы обработки природных и сточных вод с минимальным загрязнением поверхности мембраны, а также исключить необратимые модификации мембран. Бактериальные загрязнения поверхности (например, формирование биопленки) можно разделить на три этапа: транспорт организмов на поверхности, закрепление на поверхности мембраны, и последующее развитие микроорганизмов. Дополнительно, при модификации мембраны, на ее поверхность вносили полигексамитилгуанидин гидрохлорд (ПГМГ-ГХ) в качестве бактерицидной прививки. ПГМГ-ГХ известен своими фунгицидними, бактерицидными и вирулицидными свойствами, а также прологированностью действия. Благодаря своей полимерной основе, которая имеет положительный заряд, способен осаждаться на поверхности мембраны и тем самым обеспечивать длительный бактериостатичный эффект.

Основной эксперимент заключался в определении рабочих характеристик модифицированной ультрафильтрационной мембраны. Для этого сточную воду после вторичных отстойников пропускали через стандартный половолоконный модуль. Установка работала в режиме cross-flow. При этом К1, К2, К7 - открыты, остальные краны закрыты. Регулировка режима циркуляции обеспечивается при помощи регулирующего вентиля КР1, который обеспечивает плавное изменение расхода. Контроль рабочего давления осуществляется по показаниям манометра М3. Манометры М1 и М2 предназначены для определения перепада на дисковом фильтре Ф1. Одним из управляющих факторов эксперимента является давление перед мембраной. Постоянное давление поддерживали на протяжении всего процесса работы установки при помощи редуктора давления РД1. Рабочий расход контролировали по ротаметру Р1, поток пермеата по Р2, циркуляционный расход по Р3. Дозирование реагентов осуществляли в поток насосами-дозаторами НД1 и НД2 из расходных мерных цилиндров. При помощи насоса Н1 осуществлялась подача воды на мембрану, промывка мембраны как прямая, так и обратная. При прямой промывке кран К7 и КР1 закрывают, открывают К4, при этом промывка идет вдоль волокон.

Результаты исследований. На входе вода после очистных сооружений содержит следующие концентрации загрязнений: по БПК$_5$ - 12-20 мгО$_2$/л; по NO_3 - 45-50 мг/л; по NO_2 – 2,3-2,6 мг/л; PO_4 - 15-17 мг/л; по взвешенным веществам - 15-20 мг/л.

Дозировка реагентов осуществлялась ступенчатым повышением дозировки по Al^{2+} от 5 мг/л до 40 мг/л при трансмембранном перепаде 10 м.в.с. и удельном расходе 60-120 л/м^{2}ч.Так, в процессе проведения эксперимента было установлено, что при дозировке 25 мг/л по Al^{2+} происходит снижение концентрации загрязнений по всем показателям: по БПК$_5$ до 1 мгО$_2$/л; по NO_3 - 10 мг/л; по NO_2 – 0,6 мг/л; PO_4 - 0,02 мг/л; взвешенные вещества не определяются. Дальнейшее повышение дозировки реагента до 40 мг/л по Al^{2+} не повлияло на концентрации нитратов и нитритов. Поэтому, оптимальный диапазон дозировок коагулянта был принят в пределах от 15 до 30 мг/л.

Выводы. Теоретически и экспериментально обоснованно применение ультрафильтрационной технологии обработки природных и сточных вод на основе модифицированных мембран.

Исследовано влияния различных модифицирующих добавок на качество воды и определены динамические свойства и характеристики мембранного процесса;

Изучены и определены физико-химических параметры, влияющие на эксплуатационный срок мембран.

Разработано новое решение для доочистки сточных вод на проточных мембранных аппаратах.

Научно обоснована эффективность технологий обработки природных и сточных вод методом ультрафильтрации для улучшения качества питьевой воды.

Выполнен анализ факторов, производящих к падению производительности мембран в процессе эксплуатации.

Определены основные гидродинамические характеристики эксплуатации мембран для природных и сточных вод.

Полученный метод доочистки может быть рекомендован для применения на станциях обработки сточных вод с полной биологической очисткой, которые работают на неполное окисление органических веществ.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Жмур Н. С. Технологические и биохимические процессы очистки сточных вод на сооружениях с аэротенками / Жмур Н. С. – М.: АКВАРОС, 2003. – 512 с.
2. Каналізація. Зовнішні мережі та споруди. Основні положення проектування : ДБН В.2.5-75:2013 / Міністерство регіонального розвитку, будівництва та житлово-комунального господарства України. – [На заміну СниП 2.04.03-85 ;чинний від 2014-01-01]. - Вид. офіц. - К. : Мінрегіон України, 2013. – 210 с.
3. Ковальчук В. А. Очистка стічних вод: навчальний посібник / Ковальчук Віктор Анатолійович. – Рівне: ВАТ «Рівненська друкарня», 2003. – 622 с.
4. Щукин Е.Д. Коллоидная химия / Е. Д. Щукин, А. В. Перцов, Е. А. Амелина. - М.: Высшая школа, 2004. — 445 с.
5. Biofouling – the Achilles heel of membrane processes / H.-C. Flemming, G. Schaule, T. Griebe, J. Schmitt, A. Tamachkiarowa // Desalination. - 1997. - V. 113. - P. 215-225.
6. Vrouwenvelder J.S. Diagnosis of fouling problems of NF and RO membrane installations by a quick scan / J. S. Vrouwenvelder, D. van der Kooij // Desalination. – 2002. V. 153. – P. 121–124.
7. Брик М. Т. Енциклопедія мембран: У 2 т. – Київ: ВД «Києво-Могилянська академія», 2005. – Т. 1. – 658 с.
8. Брык М. Т. Ультрафильтрация / М. Т.Брык, Е. А. Цапюк. – Киев : Наук. думка, 1989. – 288 с.
9. Kramer J.F. The solution to reverse osmosis biofouling / J. F. Kramer, D. A. Tracey // In Proceedings of IDA World Congress on Desalination and Water Use. - Abu Dhabi, Saudi Arabia, November 1995. – Vol. 4. - P. 33–44.
10. Abd El Aleem F.A. Biofouling problems in membrane processes for water desalination and reuse in Saudi Arabia / F. A. Abd El.