

УДК 66.081.63:544.725.7

**Г.В. ДЕЙНИЧЕНКО**, д.т.н., завідувач кафедри, **З.О. МАЗНЯК**, к.т.н., доцент  
Харківський державний університет харчування та торгівлі (ХДУХТ), м. Харків

## МЕМБРАННІ ТЕХНОЛОГІЇ ТА ПРОБЛЕМИ ЇХ ЗАСТОСУВАННЯ ПІД ЧАС ОЧИЩЕННЯ ПОВЕРХНЕВИХ І ҐРУНТОВИХ ВОД

Розглянуто мембранні технології і проблеми їх застосування під час очищення поверхневих і ґрунтових вод. Проаналізовано чинники, що впливають на процес мікрофільтраційного і ультрафільтраційного очищення поверхневих і ґрунтових вод, і запропоновано шляхи їх усунення.

**поверхневі води, ґрунтові води, мікрофільтрація, ультрафільтрація, мембрана, гель-шар, біологічне забруднення, очищення**

Нерівномірність розподілу прісної води по всіх регіонах України призводить до певних проблем, що пов'язані з водоспоживанням підприємствами харчових, мікробіологічних та фармацевтичних виробництв. Інтенсивний розвиток харчової промисловості в Україні спричиняє значне зростання споживання чистої питної води. Після введення більш жорстких стандартів щодо якості питної води очистка за традиційною технологією поверхневих вод в умовах недостатньо якісного контролю за зростанням їх забрудненості визнана в країнах Європи та інших розвинених країнах незадовільною через наявність у питній воді продуктів хлорування речовин, пестицидів та інших шкідливих речовин. Тому для більш тонкої очистки води необхідно застосовувати більш прогресивні технології, зокрема мембранні.

Сучасні мембранні технології, що використовуються під час водопостачання та водовідведення, включають чотири види: мікрофільтрація (МФ), ультрафільтрація (УФ), нанофільтрація та зворотний осмос. Мембрани цих видів відрізняються розміром пор та, відповідно, розміром часток, що затримуються (табл. 1).

Незважаючи на деякі недоліки використання мембранної технології в очищенні ґрунтових, поверхневих, а також стічних вод (висока вартість устаткування, необхідність високої культури обслуговування), ця галузь набуває все більшого розвитку в усьому світі.

Безреагентні мембранні методи очистки поверхневих і підземних вод до недавнього часу вважалися занадто складними і малопродуктивними, однак через використання МФ та УФ вони набувають дедалі більшого

**Таблиця 1 – Основні параметри і характеристики різних видів мембранної фільтрації поверхневих вод**

Характеристика	Мікрофільтрація	Ультрафільтрація	Нанофільтрація	Зворотний осмос
Матеріал	Поліамід, поліпропілен, полісульфон, кераміка	Целюлоза, полісульфон, кераміка	Целюлоза, тонкоплівчасті композитні матеріали	Целюлоза, тонкоплівчасті композитні матеріали, полісульфон
Розмір пор, мкм	0,01–1,0	0,001–0,01	0,0001–0,001	< 0,0001
Розмір молекул, що видаляються (кДальтон)	> 100,0	2,0–100,0	0,3–1,0	0,1–0,3
Робочий тиск, бар	> 2,0	1,5–7,0	3,5–20,0	15,0–70,0
Видалення зважених речовин	Так (крупні колоїди, емульсії)	Так (колоїди)	Так	Так
Видалення розчинених органічних речовин	Ні	Так	Так	Так
Видалення розчинних неорганічних речовин	Ні	Ні	20,0–85,0 %	95,0–99,0 %
Видалення мікроорганізмів	Цисти, великі бактерії, водорості	Цисти, великі бактерії, водорості, віруси	Всі мікроорганізми	Всі мікроорганізми
Хімічний склад води	Не змінюється	Змінюється частково	Змінюється	Змінюється
Енергоспоживання, кВт·год/м <sup>3</sup>	Низьке	Низьке	Низькопомірне	Помірне



визнання. У порівнянні із традиційними методами, які вимагають великих площадок, багатокрокової технології обробки, великих експлуатаційних витрат, значної кількості експлуатаційного персоналу, мембранні методи очищення мають такі переваги:

- Надійність і компактність устаткування.
- Простота нарощування потужності.
- Низьке енергоспоживання.
- Можливість отримання якісного пермеату (фільтрату) за один крок обробки води.
- Використання хімічних реагентів майже виключене (тільки для регенерації мембран)
- Можливість отримання питної води із морської та дощової води.
- Можливість повної автоматизації процесів обробки та контролю якості води.

Аналізуючи наведені дані (табл. 1), можна дійти висновку, що під час використання МФ та УФ із води видаляються зважені речовини, віруси і бактерії, не витрачаючи багато електроенергії. Крім того, застосування МФ та УФ у процесі очищення поверхневих вод є особливо перспективним, оскільки ці методи дозволяють отримувати чисту питну воду без використання реагентів.

Головним елементом усіх мембранних установок є напівпроникна мембрана, тому основні особливості мембранних процесів і режими їх проведення визначаються характеристиками та властивостями використовуваних напівпроникних мембран.

Мембрани мають відповідати таким загальним вимогам: високою роздільною здатністю (селективністю) та високою питомою продуктивністю (проникністю); хімічною стійкістю до дії середовища, що розділяється; достатньою механічною міцністю як запобіжним засобом під час монтажу, транспортування і зберігання. Крім того, властивості мембран у процесі експлуатації не мають суттєво змінюватись [1].

Компанія «NORIT» (Нідерланди) є одним із європейських лідерів з виробництва УФ мембран. Основні переваги полуволоконних мембранних модулів XIGA і AquaFlex й трубчастих AirLift і CrossFlow (табл. 2) полягають у тому, що пермеат під час очищення поверхневих і забруднених вод зовсім не має зважених речовин, бактерій і вірусів – це є доказом їх високої надійності щодо отримання води високої якості. Процес фільтрації здійснюється зсередини назовні, тобто вихідна рідина подається у внутрішній канал мембрани, яка має форму порожнистого циліндра.

Напівпроникні УФ мембранні модулі XIGA використовують у тих випадках, коли вміст зважених речовин у вихідній воді не перевищує 50 мг/л, AquaFlex – 100 мг/л. Така концентрація зважених речовин властива водам з ар-

тезіанських свердловин і поверхневим незабрудненим водам.

Напівпроникні УФ мембранні модулі AirLift і CrossFlow використовують при вмісті зважених речовин у вихідній воді більше ніж 1000 мг/л (що притаманне забрудненим поверхневим і стічним водам).

Процес ультрафільтрації поверхневих вод із використанням мембранних модулів XIGA і AquaFlex здійснюється за тупикового режиму, коли вихід ретентату (концентрату) заблоковано, а AirLift і CrossFlow – за тангенціального проточного режиму.

**Таблиця 2 – Ультрафільтраційні мембранні модулі виробництва компанії «NORIT», Нідерланди**

Показник	Тип модуля			
	XIGA	AquaFlex	AirLift	CrossFlow
Площа поверхні мембран у мембранному модулі, м <sup>2</sup>	40,0	20,0	29,0	27,0
Внутрішній діаметр порожнистої мембрани, мм	0,8	0,8 і 1,5	5,2	8,0
Матеріал мембрани	полівініліденфторид			
Продуктивність, л/м <sup>2</sup> ·год	60,0–125,0	45,0–60,0	80,0–200,0	
Робочий тиск, МПа	0,2...1,0 МПа			
Рекомендована рН розчину, що розділяється	2,0–12,0			
Рекомендована рН розчину для промивки	2,0–12,0			
Температура розчину, що розділяється (макс.), °С	90,0			
* за дистильованою водою (тиск 0,1 МПа, температура 20 °С)				

Ще одним європейським лідером з виробництва мембран є компанія «KOSN» (Німеччина), яка випускає напівпроникні ультрафільтраційні мембранні модулі різної конфігурації, з різного матеріалу і з різним розміром пор (табл. 3): полуволоконні, трубчасті, спіральні й листові із діаметром пор від 0,1 до 100 нм (мікрофільтраційні – Romipure, ультрафільтраційні – Ultra-Cor, Romipure, Targa-10, нанофільтраційні й зворотньоосмотичні – Magnun, MegaMagnum, Flid Systems).

Трубчасті мембрани виконуються з розміром пор, що відповідають мікрофільтраційним, ультрафільтраційним і нанофільтраційним ступеням очищення. Завдяки тому, що вони придатні для очищення води, яка має в своєму складі велику концентрацію зважених речовин, і можуть бути механічно очищені, вони ідеально підходять для використання у харчовій промисловості.

Однією з переваг спіральних елементів виробництва компанії «KOSN» є те, що вони мають велику щільність упаковки, виробляються для всього спектру

**Таблиця 3 – Ультрафільтраційні мембрани виробництва компанії «КОСН», Німеччина**

Показник	Тип модуля	
	TARGA-10	Romipure
Внутрішній діаметр мембрани, мм	0,8	
Матеріал мембрани	полівініліденфторид	
Продуктивність, л/м <sup>2</sup> ·год	65,0–120,0	90,0–150,0
Робочий тиск, МПа	0,1...0,8 МПа	
Рекомендована рН розчину, що розділяється	2,0–12,0	
Рекомендована рН розчину для промивки	2,0–12,0	
Температура розчину, що розділяється (макс.), °С	90,0	
* за дистильованою водою (тиск 0,1 МПа, температура 20,0 °С)		

процесів мембранної сепарації біологічних рідин із широкою розмаїтістю діаметрів, довжин і матеріалів модулів, більшість з яких можуть працювати у надзвичайно жорстких умовах. Цей тип мембран можна використовувати для обробки води, харчових рідин, морської і стічної води, а також для отримання фармацевтичних препаратів.

Половолоконні мембранні елементи також мають надзвичайно високу щільність упаковки і унікальну здатність запобігати зворотньому потоку, що дозволяє ефективно видаляти поверхневий шар забруднюючих речовин за допомогою зворотної промивки; можуть бути використані під час очищення води (водопідготовки) в харчовій і пивоварній промисловості.

Листові мембрани призначені для використання в лабораторіях, де проводиться аналітична робота з розділення біологічних рідин.

Нами було проведено серію експериментів з визначення робочих параметрів ультрафільтраційних положоволоконних мембран для очищення води білоруського виробництва типу PS із відсікаючою здатністю 50 і 100 кДальтон. Результати досліджень наведено в табл. 4.

Дані таблиці свідчать про те, що мембрани типу PS із відсікаючою здатністю 50,0 і 100,0 кДальтон мають достатньо високу стійкість щодо впливу хімічних і температурних режимів, а також тиску, до того ж відносно високу продуктивність.

Таким чином, можна дійти висновку про те, що мембрани типу PS є достатньо конкурентоспроможними і можуть використовуватися у технологіях водопідготовки у харчовій промисловості.

Під час мембранного очищення поверхневих вод виникають проблеми із утворенням гель-шару колоїдних, кристалічних осадів, а також біологічних забруднень на

**Таблиця 4 – Фізико-хімічні властивості ультрафільтраційних мембран типу PS (Білорусь)**

Мембрана	Максимальна продуктивність*, л/м <sup>2</sup> ·год	Відсікаюча здатність, кДальтон	Рекомендовані умови експлуатації		
			рН	Т, °С	Р, МПа
PS-50	110,0	50,0	2,0–13,0	10,0–60,0	0,1–0,5
PS-100M	275,0	100,0	2,0–13,0	10,0–60,0	0,1–0,5
* за дистильованою водою (тиск 0,1 МПа, температура 20,0 °С)					

селективній поверхні напівпроникних мембран. Однією з найбільш важливих і найменш досліджених проблем є погіршення показників роботи мембран внаслідок утворення на їх поверхні біологічних осадів. Цей тип забруднень важче за все піддається вивченню, через що бракує ефективних заходів з його усунення.

Під час обробки природних вод, які містять органічні речовини і мікроорганізми, спостерігається виникнення біологічного обростання всередині мембранних модулів. Зі всього спектру мікроорганізмів, що присутні у природних водах, на мембранах розвиваються ті, для яких створюються найкращі умови. Біоплівка, що утворюється у процесі мембранного очищення води, складається на 50 % із гумінових речовин, інша частина – це бактерії, водорості й найпростіші (*Pseudomonas*, *Bacillus* та ін.), а також гриби (*Penicillium*, *Trichoderma*, *Mucor*, *Fusarium*, *Aspergillus*) [1].

Основна різниця між забрудненнями мембран колоїдними і кристалічними осадами й біологічними забрудненнями полягає в тому, що мікроорганізми не тільки осаджуються на поверхні мембрани, але й в подальшому розмножуються. При цьому на швидкість розвинення біоплівки матиме вплив ціла низка факторів.

Мікроорганізми можуть формувати біоплівку в умовах надзвичайно малого вмісту споживних речовин у навколишньому середовищі. Закріплення на різноманітних поверхнях дозволяють їм «вижити» в самих складних умовах і акумулювати необхідні споживні речовини. Мембранні модулі в цьому відношенні становлять ідеальне середовище для перебування мікроорганізмів. Цьому сприяють велика питома поверхня мембрани і дренажних матеріалів, постійний приток свіжої води і відсутність будь-яких механічних впливів.

Біологічні осадки викликають зменшення продуктивності і селективності мембран і можуть впливати на процеси деградації мембран. Погіршення показників роботи мембранних систем, як правило, можливо зафіксувати тільки на стадії інтенсивного розвитку біоплівки, коли всередині мембранних апаратів вже накопичена велика кількість біомаси. Тому контроль біологічних забруднень необхідно вести з початку роботи установки.



Проте, нині не існує простого і надійного способу моніторингу біозабруднення мембранних систем [2]. Зазвичай пропонується використовувати контрольні мембранні модулі, що періодично розбираються і досліджуються для вивчення. Спостереження за зменшенням продуктивності мембран малоефективні, тому що важко розмежувати вплив біологічних і «звичайних» забруднень на цей процес. Загальний вміст мікроорганізмів у вихідній воді теж не є об'єктивним показником для прогнозування темпів розвитку біологічних відкладень: підвищена кількість мікроорганізмів у вихідній воді не означає, що на поверхні мембран буде утворюватись більш товста біоплівка.

Вищезазначене свідчить, що найбільш важливо вміти прогнозувати темпи біологічного забруднення мембранних апаратів і вчасно видаляти накопичений осад.

Основна проблема полягає в тому, що розвиток біологічних забруднень важко піддається прогнозуванню, тому що закони, яким підпорядковується зростання біоплівки, недостатньо вивчені [3, 4]. Склад мікрофлори біологічних відкладень дуже різноманітний і залежить від складу вихідної води. Різні мікроорганізми по-різному реагують на ті заходи, що вживаються для боротьби із біозабрудненнями.

Кожен тип складу вихідної води, що направляється на мембранні модулі, характеризується своєю схильністю до біозабруднень, і завдання полягає в тому, щоб прогнозувати зростання біоплівки і пов'язане із цим погіршення роботи мембранних модулів.

Фактор біологічного забруднення мембран особливо помітно спостерігається під час ультрафільтраційної очистки стічних вод у так званих системах МБР (мембранний біореактор). Проте цей недолік виправляється періодичними реагентними промивками, які дозволяють уникнути подібних проблем.

У зв'язку з інтенсивним розвитком відносно нових методів очистки природних вод – МФ і УФ – питання біологічного забруднення набувають великої актуальності. По-перше, на УФ мембрани, на відміну від зворотньоосмотичних, у більшості випадків подається поверхнева або підземна вода без будь-якого попереднього очищення, по-друге, питомі потоки, що припадають на одиницю площі поверхні УФ мембран, у декілька разів перевищують потоки, при яких працюють зворотньоосмотичні мембрани. І, по-третє, виникає такий фактор, як періодичне видалення осаду з поверхні мембран під час зворотних промивок.

Вивчення закономірностей розвитку і зростання біоплівки є особливо важливим для оцінки ефективності заходів з попередження біозабруднень. Останнім часом велика увага приділяється використанню різних біоцидних препаратів, наприклад, хлоруванню вихідної води.

Використання біоцидів, як відомо, не завжди «охороняє» мембрани від забруднень, тому що різні типи бактерій по-різному реагують на їх присутність. Ключ до вирішення цієї проблеми також лежить у вивченні закономірностей зростання мікроорганізмів.

Процес розвитку біологічного забруднення можна поділити на чотири стадії:

1. Хімічна модифікація поверхні мембран органічними речовинами, які містяться у воді, що підлягає обробці.
2. Адгезія бактерій і утворення колоній – біоплівки.
3. Збільшення видового різноманіття мікрофлори осаду.
4. Накопичення біомаси.

Остання стадія є найбільш тривалою, і від кількості накопичення на цій стадії біомаси залежить зниження продуктивності мембранних модулів. Швидкість адгезії мікроорганізмів, яка залежить від їх вихідної концентрації у вихідній воді, визначає подальше розвинення біоплівки, тому що для інтенсивного розвитку останньої необхідне накопичення достатньої кількості бактерій на поверхні мембрани.

За МФ та УФ очищення природних вод затримані на мембрані забруднення в основному видаляються впродовж зворотних промивок. Проте, на відміну від колоїдних і мінеральних речовин, біологічні відкладення видаляти важче, особливо під час фази зростання. Біологічне забруднення мембран відрізняється такою особливістю: один раз утворившись, біоплівка в подальшому надзвичайно важко видаляється звичайними зворотними промивками. Це відбувається тому, що бактеріальні клітини в процесі життєдіяльності виділяють особливі полімерні речовини (що складаються із полісахаридів, протеїнів та ін.), які допомагають закріпитись їм на різних поверхнях і з'єднуватись між собою. Ці позаклітинні речовини, що сприяють бактеріям розвиватись в жорстких умовах навколишнього середовища, захищають їх і від впливу біоцидів.

У процесі роботи модулів на мембранній поверхні утворюються зони бактеріального зростання, які не руйнуються у процесі зворотної промивки і екранують частину поверхні мембрани. Результатом цього є зменшення продуктивності модуля. Тому дуже важливо не допускати в експлуатації мембранних установок розвинення біобростання мембранних модулів, а також вміти прогнозувати можливе зменшення продуктивності в результаті цих явищ.

Запобігти біологічному забрудненню УФ мембран, що призначені для отримання питної води, надзвичайно важко, тому що, з одного боку, попередня обробка води окисниками може призвести до деградації полімерного матеріалу мембрани, а з іншого – використання неокиснюючих біоцидів є небажаним через високий ризик їх попадання в

очищену воду. Для виключення пошкодження мембран використовують технологію «голодної дози», коли кількість окислювача, що додається у воду, розраховується таким чином, що виключається попадання його залишкових кількостей в очищену воду.

Незважаючи на те, що вода після обробки такими окислювачами, як хлор та озон, практично не містить життєздатних мікроорганізмів, їх використання має низку негативних факторів. По-перше, деякі бактерії, і особливо їх спори, виживають після обробки окислювачами. Мертві мікроорганізми можуть бути джерелом біогенних речовин для біоплівки. У відсутності конкурентів мікроорганізми, що її складають, будуть активно розмножуватись в мембранних модулях. По-друге, озон і хлор розкладають гумінові з'єднання на більш прості речовини, які легко освоюються мікроорганізмами, що в деяких випадках сприяє їх біологічному зростанню. По-третє, постійне використання окислювачів викликає стійкість до них мікрофлори, що закріплюється в мембранних модулях і викликає підвищене виділення біоплівкою позаклітинних полісахаридів, що збільшують її загальний гідравлічний опір. По-четверте, використання окислювачів пов'язане з утворенням побічних продуктів хлорування і озонування.

Для боротьби з біологічним забрудненням УФ мембран зазвичай використовують дозування окислювача не у вихідну, а в промивну воду. Це значно скорочує витрати реагенту, зменшує до мінімуму попадання побічних продуктів окислення в очищену воду і зменшує загальне навантаження на мембрану. Найчастіше за все для цієї мети використовують гіпохлорид натрію, рідше – пероксид водню або метабісульфат натрію. Для посилення ефекту використовують підвищені дози окисню окислювача, який допускається для даного типу мембран.

Важливо додати, що мертві бактерії та біоплівка після обробки біоцидами (як і раніше) залишаються на поверхні мембрани і для їх видалення необхідний інтенсивний механічний вплив – промивки із високими швидкостями транзитного потоку всередині модуля. Тобто, основне завдання полягає в тому, щоб максимально ефективно видалити біоплівку з поверхні мембран, а не в тому, щоб убити 100 % бактерій. Для зменшення адгезії мікроорганізмів у поверхні мембран пропонується її модифікація різними полімерами для зміни її заряду, змочуваності і поверхневої структури, а також періодичні промивки мембран спеціальними розчинами (наприклад, для ефективного видалення біоплівки – лужні розчини з величиною рН не менше 11–12).

Процедура промивки біологічних забруднень мембранних модулів зазвичай включає три стадії: попередня лужна промивка, обробка дезінфектантом (головним

чином використання неокислюючих складів) і лужна промивка для видалення дезактивованої мікрофлори. Доцільно проводити таку реагентну промивку не рідше, ніж 1 раз на місяць.

Застосування мембранних технологій для покращення екологічного стану нашої держави має епізодичний характер. Група компаній «Екополімер» (м. Харків) є найбільш прогресивною компанією на теренах пострадянських країн, яка запроваджує мембранні технології провідних світових виробників мембран в своїх проектах для водопідготовки і очищення стічних вод. ГК «Екополімер» виконує весь комплекс робіт з будівництва і реконструкції споруджень водопостачання і водовідведення для комунальних й промислових підприємств – від технічного аудиту та оцінки реального становища на конкретному підприємстві до будівництва очисних споруд «під ключ». На цей час за допомогою продукції ГК «Екополімер» очищується більше 30 млн м<sup>3</sup> стічних вод на добу.

## ВИСНОВКИ

1. Використання ультрафільтрації у водопідготовці надає змогу отримати воду високої якості, що неможливе за використання традиційних технологій. Отже, мутність очищеної води може сягати 0,2–0,3 мг/л (на вході – 10,0–120,0 мг/л), кольоровість – 8,0–11,0 мг/л (на вході – 30,0–50,0 мг/л), залізо – 0,05–0,1 мг/л (на вході – 0,5–2,0 мг/л), алюміній – 0,07 мг/л (на вході – 6,1–16,0), термотолерантні коліформні бактерії – 0,0 КОЕ/100 см<sup>3</sup>, спори сульфитредуцируючих клостридій – 0,0 КОЕ/20 см<sup>3</sup>, загальні коліформні бактерії – 0,0 КОЕ/100 см<sup>3</sup>.

2. До недоліків використання мембранних технологій у водопідготовці можна віднести високу вартість мембран (орієнтовно – 10,0–50,0 євро/м<sup>2</sup> залежно від якості мембран та їх виробника), необхідність високої культури обслуговування мембранних систем, а також отримання невеликої кількості побічного продукту – концентрату, який потрібно випарювати, або зливати у каналізацію.

3. Незважаючи на те, що експлуатація мембранних систем під час очищення поверхневих вод вимагає високої культури обслуговування і немалих первинних капіталовкладень, а виробництво мембран в Україні відсутнє, ці технології є найбільш перспективними і ефективними для отримання води високої якості.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Брик, М.Т.** Питна вода і мембранні технології: / М.Т. Брик // Наукові записки. – К.: Києво-Могилянська академія, 2000. – 18 т. – С. 4–24.



2. Biofouling in membrane systems – A review / J.S. Baker, L.Y. Dudley // *Desalination*. – 1998. – V. 118. – P. 81–90.
3. **Первов, А.Г.** Мембранные технологии в системах централизованного водоснабжения / А.Г. Первов, А.П. Андрианов, Р.В. Ефремов // *Очистка и кондиционирование природных вод: Сборник научных трудов*. – М.: 2004. – Вып. 5. – С. 33–40.
4. **Ісаєв, С.Д.** Особливості ультрафільтрації стічних вод, що містять органічні сполуки / С.Д. Ісаєв, М.Т. Брик // *Наукові записки*. – К.: Києво-Могилянська академія, 2002. – 20 т. – С. 34–39.

*Поступила в редакцію 14.04.2009*

Рассмотрены мембранные технологии и проблемы их использования при очистке поверхностных и грунтовых вод. Проанализированы факторы, которые влияют на процесс микрофильтрационной и ультрафильтрационной очистки поверхностных и грунтовых вод, и предложены пути их устранения.

The membrane technologies and the problems of their application for surface and ground water treatment are considered. The factors that have an influence on microfiltration and ultrafiltration processes of surface and ground water treatment are analyzed and the ways of their elimination are proposed.