

УДК 628.16

ПИЛОТНЫЕ ИСПЫТАНИЯ ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ ДНЕПРОВСКОЙ ВОДЫ ОТ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ МЕТОДОМ УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИИ С КОАГУЛЯЦИЕЙ**Е. М. Светлейшая¹, Т. Е. Митченко¹, И. М. Астрелин¹, А. С. Лазарев¹, П. В. Стендер²,
П. В. Козлов²**

1 - Национальный технический университет Украины «КПИ», г. Кев;

2 - ООО НПО «Экософт», г. Ирпень

e-mail: aves@rambler.ru

В статье представлены результаты исследования процесса кондиционирования днепровской воды с использованием комбинированной технологии коагуляции – ультрафильтрации. Особенностью воды реки Днепр является высокое содержание гуминовых веществ, что существенно снижает эффективность ее кондиционирования, как с использованием традиционных технологий, так и методом ультрафильтрации. Проведенные исследования показали возможность повышения качества очищенной воды по показателям цветность и перманганатная окисляемость при дозировании коагулянта в поток до стадии ультрафильтрации.

Ключевые слова: коагуляция, ультрафильтрация, гуминовые вещества, оксихлорид алюминия.

Вступление

Для вод реки Днепр характерно высокое содержание гуминовых веществ (ГВ), так как устье реки расположено в болотистой местности. В связи с этим при применении хлорирования для обеззараживания водопроводной воды в ней образуются токсичные хлорпроизводные, такие как хлороформ, хлорамины, хлорфенолы и т.д [1]. Поэтому задача максимально полного удаления ГВ из днепровской воды является актуальной.

Как известно, ультрафильтрация - современный, экономичный и экологически безопасный метод очистки воды от мелкодисперсных взвесей, коллоидных частиц, микробиологических загрязнений и крупномолекулярных органических соединений. В то же время, согласно результатам исследований, представленных в [2], методом ультрафильтрации возможно снизить содержание ГВ в днепровской воде не более, чем на 10 – 15 %, что связано со специфическим молекулярно-массовым распределением ГВ в ней [3]. Стандартное молекулярное отсечение УФ мембран составляет от 30 до 100 кДа. В то же время лишь 35 % ГВ, содержащихся в днепровской воде, обладают молекулярной массой 10-100 кДа и более, в связи с чем большая часть ГВ может проникать сквозь мембрану и попадать в фильтрат.

Одним из методов повышения интенсивности процесса очистки воды от ГВ может быть дозирование коагулянта в очищаемую воду перед стадией ультрафильтрации. Формирующиеся при этом флоккулы большого размера могут задерживаться мембраной, образуя дополнительный фильтрующий слой, который обеспечит захват частиц меньшего размера.

Цель работы – в лабораторных и пилотных условиях провести сравнительное исследование эффективности процесса очистки днепровской воды от ГВ методом ультрафильтрации, организованного с использованием различных коагулянтов и без него, а также определить оптимальные условия ведения процесса.

Методы и материалы

Объектом исследований являлись пробы днепровской воды, отобранные в октябре-декабре 2009 г. на ТЭЦ-5 (г. Киев) после стадии грубой механической фильтрации. Характеристики проб воды представлены в табл. 1.

Таблица 1. Характеристики проб исследуемой воды

Параметр	Мутность, мг/ дм ³	Цветность, град	ПО, мгО ₂ / дм ³	Железо общ., мг/ дм ³	Алюминий, мг/ дм ³
Исходная вода	3 – 5	130 – 160	12 – 16	0,4 – 0,7	0,04-0,1

Экспериментальные установки. Исследование процесса ультрафильтрации воды реки Днепр проводилось в два основных этапа - на лабораторной и пилотной установках, описание которых представлено ниже.

Лабораторная установка. На начальном этапе исследования процесса ультрафильтрации воды реки Днепр использовали лабораторную установку, которая состояла из колбы Бунзена с фильтром Шотта, на который помещали сменную мембрану, и вакуумного насоса марки Milipore WP 6122050 (вакуум 0,2 бар).

В пробу воды, выдержанную в термостате до необходимой температуры, дозировали коагулянт. Далее в течение 10-15 с. проба интенсивно перемешивалась и переносилась на фильтр Шотта, на который предварительно помещали сменную мембрану. Полученный фильтрат отбирали и определяли в нем величины перманганатной окисляемости (ПО), мутности, цветности, содержание железа и алюминия согласно методикам, приведенным в [4].

Пилотная установка. На следующем этапе испытаний, была изготовлена установка, схема которой представлена на рис. 1. Испытания проводились в цехе химводоочистки ТЕЦ-5 (г. Киев).

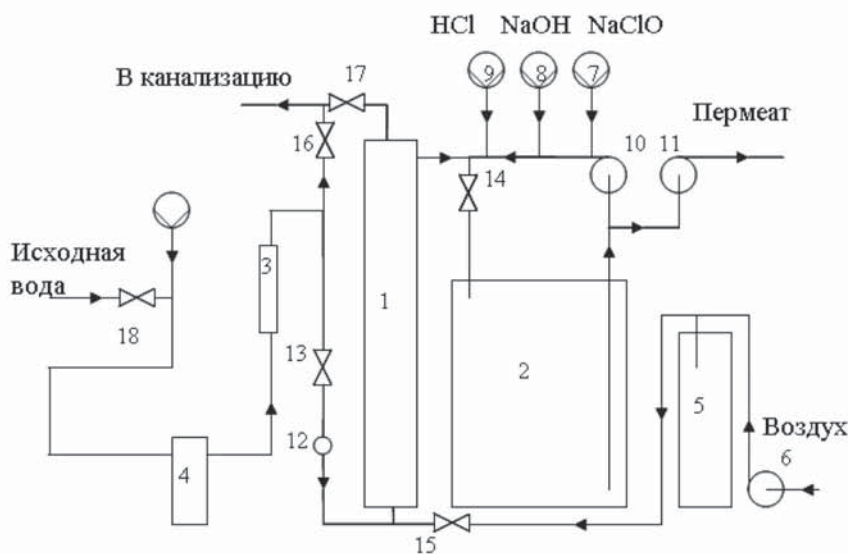


Рис. 1. Технологическая схема пилотной установки ультрафильтрации:

1 – ультрафильтрационный модуль; 2 – сборник фильтрата; 3 – ротаметр; 4 – механический фильтр; 5 – воздушный ресивер; 6 – компрессор; 7 – насос-дозатор гипохлорита натрия; 8 – насос-дозатор щелочи; 9 – насос-дозатор кислоты; 10 – насос очищенной воды на промывку; 11 – насос очищенной воды потребителю; 12 – счетчик; 13-18 – электромагнитные клапаны.

Пилотная установка включает в себя УФ модуль (1), на который подается вода после фильтра тонкой очистки (130 мкм) (4), необходимого для защиты УФ мембраны от механического повреждения, например мелкими ракушками, песком и т.д. Тип организации процесса фильтрования – тупиковый, фильтрование проходит снаружи волокна внутрь.

Пилотная установка снабжена электронным контроллером и системой электромагнитных клапанов, что обеспечивает полную автоматизацию работы.

Характеристики используемых для лабораторных и пилотных исследований мембран представлены в табл. 2.

Таблица 2. Характеристики мембран

Марка	МФ «Владипор»	DOW™ UF
Тип	Пленочная	Половолоконная
Материал	Ацетат целлюлозы	Н-PVDF
Средний диаметр пор, мкм	0,03 – 0,05	0,03
Молекулярное отсечение, Да	80000	50000-80000
Диапазон рН	4 – 9	2-11
Диапазон температур, °С	0 – 35	1-45
Производительность установки, м ³ /ч	1·10 ⁻⁴	1,8
Тип фильтрации	Тупиковая	Тупиковая

Варьируемые параметры. При исследовании особенностей применения комбинированной технологии коагуляции-ультрафильтрации для кондиционирования днепровской воды в качестве варьируемых рассматривали следующие параметры:

- вид коагулянта: сульфат железа (II), хлорид железа (III), сульфат алюминия и оксихлорид алюминия;
- доза коагулянта (ДК): 1-10 мг/дм³;
- температура воды: 15-30 °С.

Критерии сравнения. Для сравнительной оценки эффективности процессов очистки днепровской воды от ГВ в различных условиях в качестве критериев сравнения использовали степень снижения величин перманганатной окисляемости (α) и цветности (β), которые рассчитывали по следующим формулам:

$$\alpha = \left(\frac{ПО_{исх} - ПО_{оч}}{ПО_{исх}} \right) \cdot 100\%, \quad (1)$$

где $ПО_{исх}$, $ПО_{оч}$ – значение перманганатной окисляемости исходной и очищенной воды, соответственно, мгО₂/дм³.

$$\beta = \left(\frac{Ц_{исх} - Ц_{оч}}{Ц_{исх}} \right) \cdot 100\%; \quad (2)$$

где $Ц_{исх}$, $Ц_{оч}$ - значение цветности исходной и очищенной воды, соответственно, град.

Результаты и обсуждения.

Влияние вида коагулянта на снижение ПО и цветности в фильтрате. На начальной стадии исследования в лабораторных условиях было изучено влияние вида коагулянта на снижение ПО и цветности днепровской воды при температуре 20 °С и дозе коагулянта 5 мг/дм³.

Анализ экспериментальных данных показал, что при фильтровании воды через УФ - мембрану без использования коагулянтов мутность снижается на 99,5 %, в то время как цветность - лишь на 20 – 30 %, а ПО - на 7 – 10 %. Это обусловлено, как уже указывалось, специфическим молекулярно-массовым распределением ГВ в воде реки Днепр и хорошо соотносится с данными, приведенными в [5].

Результаты эксперимента, представленные на рис. 2, показывают, что использование всех испытанных коагулянтов приводит к уменьшению значения ПО воды при заданных условиях. Однако, наилучшие результаты были достигнуты при применении коагулянтов на основе алюминия и составляли 42 % для сульфата алюминия и 48 % для оксихлорида алюминия.

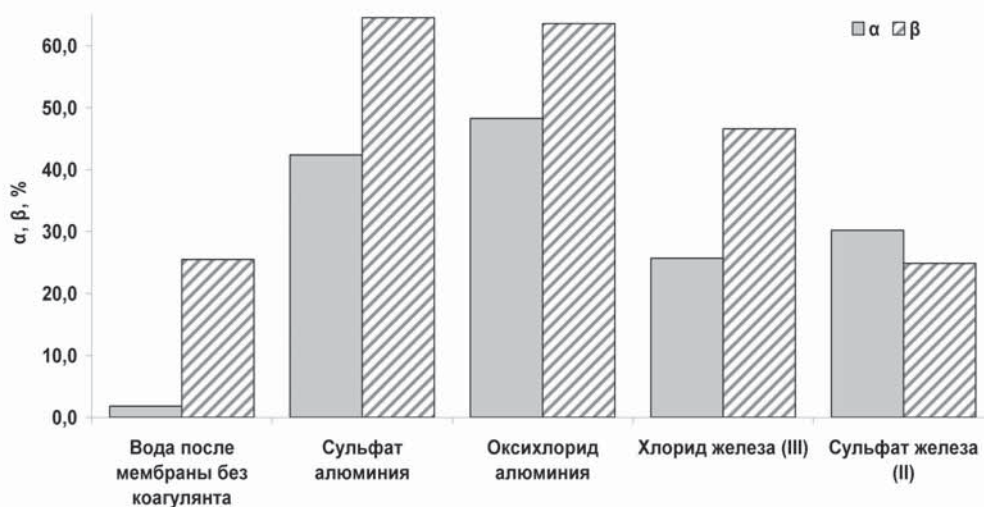
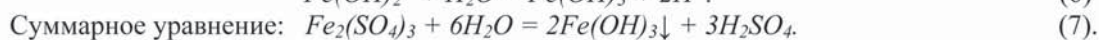
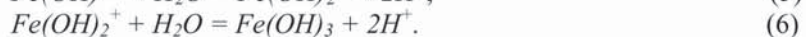
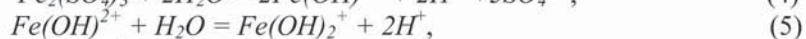
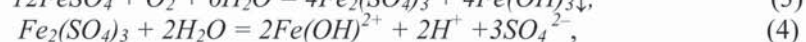
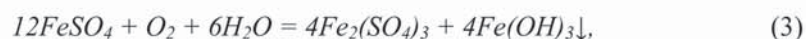


Рис. 2. Влияние вида коагулянта на степень снижения ПО (α) и цветности (β) при ДК = 5 мг/дм³ и T = 20 °С.

Влияние вида коагулянта на цветность фильтрата не было однозначным. Лучшие результаты по снижению цветности наблюдаются для сульфата и оксихлорида алюминия (64 %), в то время как для хлорида железа (III) и сульфата железа (II) эти значения достигают всего 46 и 24 %, соответственно.

В лабораторных экспериментах выявлено, что при использовании сульфата железа (II) в качестве коагулянта фильтрат со временем мутнел. Это можно объяснить следующим образом. При проведении экспериментов нами моделировались условия, имитирующие протекание промышленного процесса коагуляции-ультрафильтрации при дозировании коагулянтов в поток воды, а именно: интенсивное перемешивание, максимально короткое, не превышающее 15 с., время контакта коагулянта с водой до начала процесса фильтрования. В этих условиях процесс взаимодействия иона Fe²⁺ с водой может быть описан следующими реакциями:



По-видимому, время, необходимое для полного протекания реакций (3) – (6) с образованием зрелых хлопьев гидроксида железа превышает реальное время взаимодействия коагулянта FeSO₄ с водой до стадии ультрафильтрации в условиях эксперимента. В результате не прореагировавшие ионы Fe²⁺ проходят в фильтрат, где продолжается протекание реакций (3) - (6), что и приводит к образованию мути. Помутнение фильтрата может обуславливаться также низкой прочностью образующихся хлопьев [6], которые деградируют и частично проникают через мембрану.

Анализ результатов проведенных экспериментов показал нецелесообразность дальнейшего исследования коагулянта сульфата железа (II).

Влияние дозы коагулянта. В лабораторных условиях было изучено влияние дозы коагулянта на снижение цветности и ПО фильтрата в диапазоне 1 – 10 мг/дм³ с шагом 2,5, так как при дозе коагулянта меньше 1 мг/дм³ не происходит снижения цветности или ПО фильтрата, а использование ДК больше 10 мг/дм³ приводит к быстрому загрязнению



поверхности мембраны и, как следствие, резкому падению производительности процесса УФ [7]. На рисунках 3 и 4 представлено влияние дозы коагулянта на снижение ПО и цветности для сульфата и оксихлорида алюминия, а также хлорида железа (III).

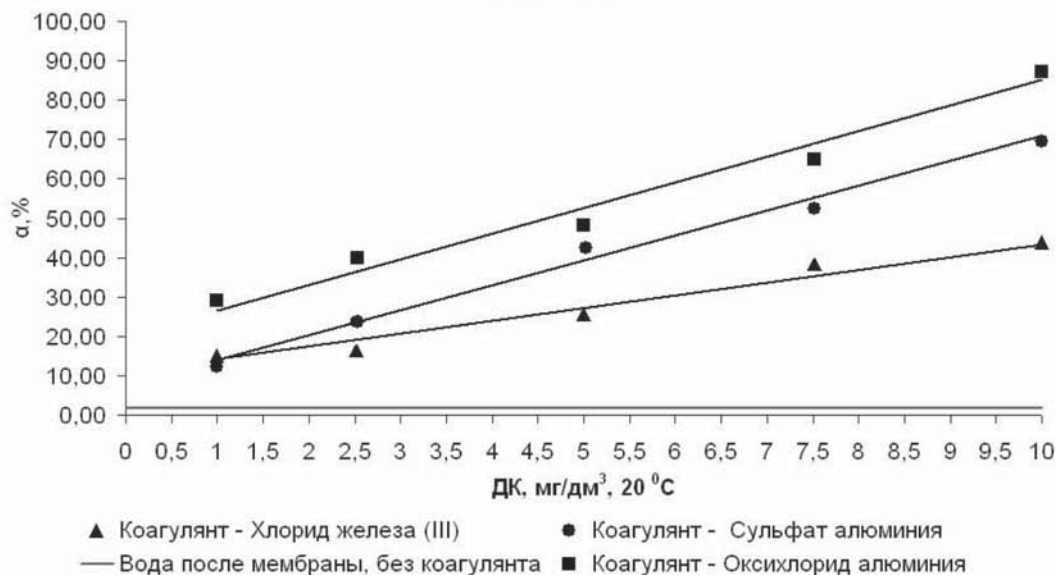


Рис. 3. Зависимость степени снижения ПО (α) от дозы коагулянта при температуре 20 °С.

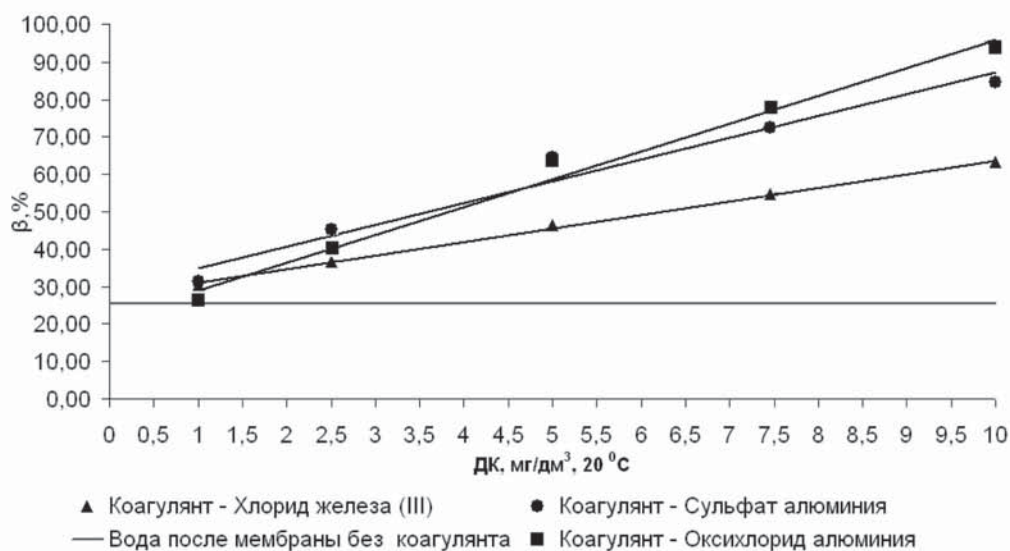


Рис. 4. Зависимость степени снижения цветности (β) от дозы коагулянта при температуре 20 °С.

Анализ представленных данных показывает, что максимальная степень снижения значения ПО составляет 87 % и наблюдается для оксихлорида алюминия при ДК 10 мг/дм³ и температуре 20 °С.

Максимальное снижение цветности наблюдается для коагулянтов на основе алюминия и составляет 83 % и 93 % для сульфата и оксихлорида алюминия, соответственно, при соблюдении тех же условий.



Влияние температуры. С учетом известной восприимчивости процесса коагуляции к изменению температуры, представляло интерес определить стабильность показателей процесса снижения ПО и цветности при варьировании температуры в интервале 15-30 °С.

Для этого в лабораторных условиях была исследована зависимость снижения значений ПО и цветности фильтрата от температуры для сульфата алюминия, оксихлорида алюминия, хлорида железа (III) при ДК 10 мг/дм³, которая представлена на рисунке 5.

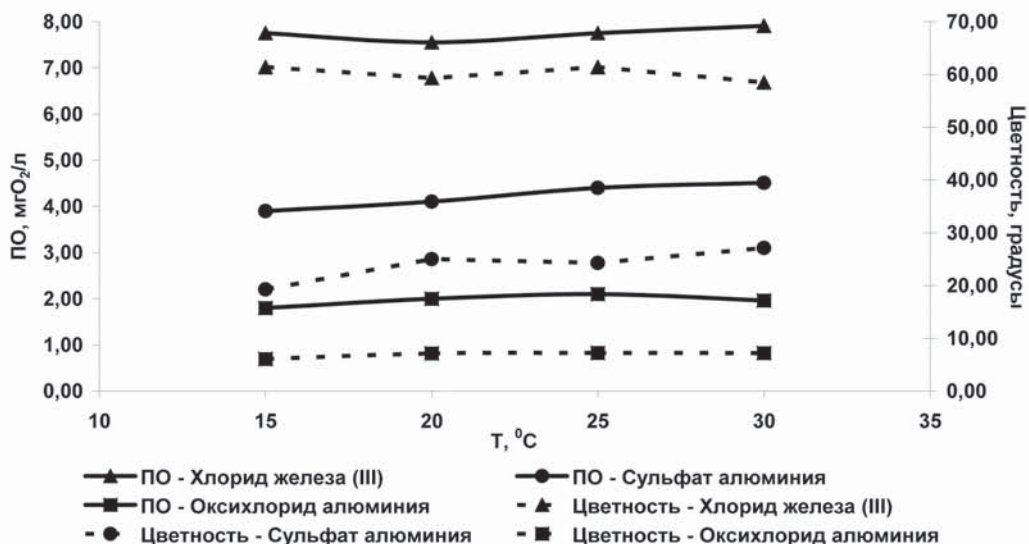


Рис. 5. Зависимость ПО и цветности фильтрата от температуры при ДК = 10 мг/л.

Анализ результатов показывает, что температура практически не влияет на степень снижения цветности и ПО при неизменных других условиях (ДК, времени фильтрования, скорости перемешивания), что может быть связано с коротким временем фильтрования пробы.

Пилотные исследования. По результатам проведенных лабораторных исследований комбинированного процесса коагуляции-ультрафильтрации были разработаны условия для проведения пилотных испытаний на ТЕЦ-5 (г. Киев) в августе 2010, которые представлены в таблице 3.

Таблица 3. Условия проведения пилотных испытаний

Вид коагулянта	Оксихлорид алюминия
Доза коагулянта, мгAl/л	1, 10
Температура воды, °С	25
Длительность фильтроцикла, мин	40

При проведении пилотных испытаний определялось влияние дозы коагулянта на степень снижения значений ПО и цветности воды. Результаты пилотных испытаний представлены на рисунке 6.

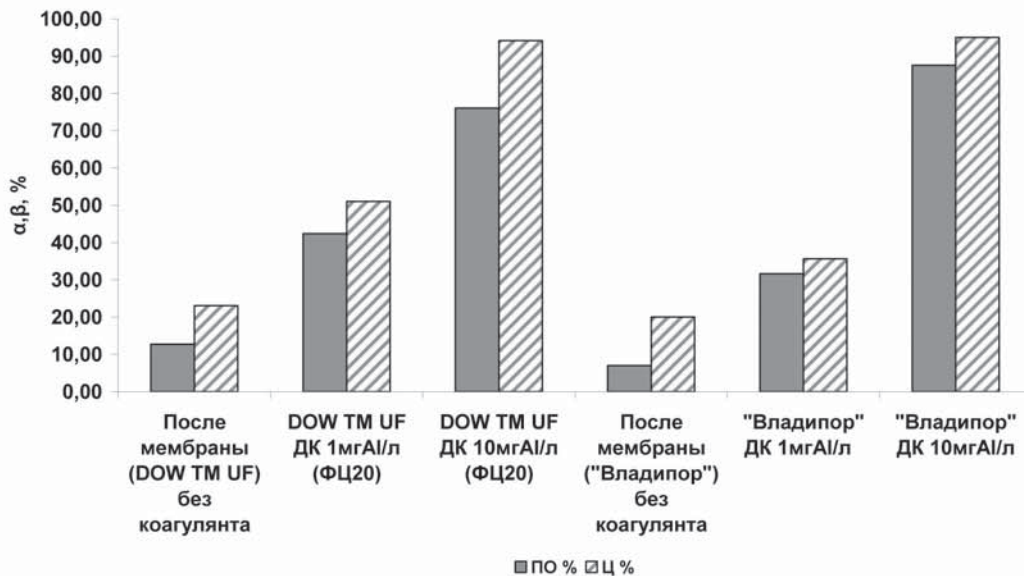


Рис. 6. Зависимость степени снижения значений перманганатной окисляемости и цветности воды от дозы коагулянта.

Анализ результатов пилотных испытаний показывает, что максимальное снижение показателей ПО и цветности воды наблюдается для дозы коагулянта – 10 мгAl/л и составляет 75 % и 95 %, соответственно, что сопоставимо с результатами лабораторных исследований. Достижение столь высоких показателей очистки воды в результате дозирования коагулянта в поток перед УФ можно объяснить образованием на поверхности мембраны дополнительного фильтрационного слоя алюминий гидроксид (III).

Выводы

Проведенные испытания процесса ультрафильтрации днепровской воды показали невысокую эффективность снижения показателей перманганатной окисляемости и цветности.

Лабораторные исследования эффективности снижения перманганатной окисляемости и цветности воды с помощью дозирования коагулянта в поток перед ультрафильтрацией дали возможность определить, что максимальная степень очистки воды наблюдается для коагулянтов на основе алюминия, в частности, оксихлорида алюминия.

По результатам проведенных исследований сформулированы рациональные условия для комбинированной технологии коагуляции – ультрафильтрации: коагулянт – оксихлорид алюминия, доза коагулянта – 10 мг/дм³, температура воды – 15 – 30 °С, которые были проверены на пилотной установке ультрафильтрации производительностью 1,8 м³/ч. Результаты пилотных испытаний подтверждают результаты лабораторных исследований и составляют: 95 % и 75 % по снижению цветности и перманганатной окисляемости воды, соответственно.

ПЛІТНІ ВИПРОБУВАННЯ ПРОЦЕСУ ОЧИСТКИ ДНІПРОВСЬКОЇ ВОДИ ВІД ГУМІНОВИХ РЕЧОВИН МЕТОДОМ УЛЬТРАФІЛЬТРАЦІЇ З КОАГУЛЯЦІЄЮ

О. М. Светлейша¹, Т. Є. Мігченко¹, І. М. Астрелін¹, О. С. Лазарєв¹, П. В. Стендер², П. В. Козлов²

1 – Національний технічний університет України «КПІ», м. Київ;

2 – ТОВ НВО «Екософт», м. Ірпінь

e-mail: aves_@rambler.ru

У статті представлені результати дослідження процесу кондиціонування дніпровської води з використанням комбінованої технології коагуляції – ультрафільтрації. Особливістю води річки Дніпро є високий вміст гуминових речовин, що істотно знижує ефективність її кондиціонування, як з використанням традиційних технологій, так і методом ультрафільтрації. Проведені дослідження показали можливість підвищення якості очищеної води за показниками кольоровість і перманганатна окиснюваність при дозуванні коагулянта в потік до стадії ультрафільтрації.

Ключові слова: коагуляція, ультрафільтрація, гумінові речовини, оксихлорид алюмінію.

PILOT TEST OF HUMIC COMPOUNDS REMOVAL FROM DNIPER RIVER WATER BY COAGULATION – ULTRAFILTRATION

O. Svetlieisha¹, T. Mitchenko¹, I. Astrelin¹, A. Lazarev¹, P. Stender², P. Kozlov²

1 – National technical university of Ukraine “KPI”, Kiev; 2- Co Ltd SPA “Ecosoft”, Irpin
e-mail: aves_@rambler.ru

Combined coagulation – ultrafiltration technology of Dniper river water treatment was investigated in this study. High humic compounds content, that typical for Dniper river water, can essentially decrease efficiency of water pretreatment as by traditional technologies so by an ultrafiltration. Performed investigations showed that in-line dosing of coagulant before ultrafiltration stage can increase efficiency of color and permanganate oxidation removal.

Key words: coagulation, ultrafiltration, humic compounds, aluminium oxychloride

Список литературы:

1. Загороднюк К. Ю. Особенности развития классических технологий очистки воды в период глобального экологического кризиса / К. Ю. Загороднюк // Водоснабжение и водоотведение. – 2010. - №2. – С. 36-43.
2. Ultrafiltration with pre-coagulation for the Dniper river water conditioning: материалы междн. науч.-практ. конф. Desalination for the environment. [«Clean water and energy»] / (Baden – Baden, 17 – 20 May. 2009). - с 66.
3. Митченко Т. Е. Удаление гуминовых веществ из водопроводной воды активированными углями различной природы / Т. Е. Митченко, Н. Т. Карпель, А. А. Митченко, Е. А. Шевчук // Химия и технология воды. – 1999. - № 4. – С. 438 -445.
4. Запольский А. К. Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод / А. К. Запольский, Н. А. Мішкова-Клименко, І. М. Астрелін.- К.: Лібра, 2000 .- 552 с.
5. Андрианов А. П. Анализ и оптимизация работы современных мембранных технологий при обработке вод из поверхностных источников / А. П. Андрианов, А. Г. Первов // Вода и водоочистные технологии. – 2009. - № 10-12. – С. 17-28.
6. Barbot E. Coagulation and ultrafiltration: Understanding of the key parameters of the hybrid process / E. Barbot, S. Moustier, J. Y. Bottero, P. Moulin // Journal of membrane Science. – 2008. – № 325. – P. 328 – 342.
7. Особенности очистки днепровской воды методом ультрафильтрации: материалы XVII (ежегодной) междн. науч.-техн. конференции Экологическая и техногенная безопасность. [«Охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов»] / (Харьков, 5-12 июня, 2009) – с. 241-248.