

УДК 628.541.18

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

## ОЧИЩЕННЯ ВОДИ З ПРИРОДНИХ ДЖЕРЕЛ ВОДОПОСТАЧАННЯ РЕАГЕНТНО-БАРОМЕМБРАННИМ МЕТОДОМ

У статті досліджується вплив добавок коагулянта-флокулянта-сорбента на основі оксихлориду алюмінію (CFS-SOLVO®) на параметри процесу ультрафільтрації річкової води в період інтенсивного «цвітіння». Показано, що реагентно-баромембранний метод дозволяє підвищити ефективність ультрафільтраційного очищення природної води з високою забарвленістю та низьким вмістом гетерогенних мінеральних домішок.

### Вступ

Незадовільний екологічний стан річок проявляється у інтенсивному розвитку в них фітопланктону, особливо навесні та влітку. Так зване «цвітіння» води зумовлює зростання вмісту розчинних органічних домішок, що визначає актуальність робіт з пошуку ефективних технологій її очищення, зокрема від мікрободоростей і гумінових кислот [1, 2]. Особлива потреба у вирішенні цього питання виникає при водозабезпеченні малонаселених пунктів та окремо розташованих від мегаполісів підприємств. Специфіка їх водопостачання робить перспективним використання баромембранних технологій для очищення води завдяки компактності мембранних установок, можливості їх автоматизації, мінімальній кількості обслуговуючого персоналу. Останнім часом особлива увага приділяється очищенню води з природних джерел методом ультрафільтрації [3]. Відомо, що ультрафільтрація є ефективною при сепарації суспензій, колоїдів, очищенні води від патогенних мікроорганізмів [4]. Разом з тим, цей метод не забезпечує високого ступеня очищення води від розчинних органічних домішок природного походження [5]. Наявність у воді цих речовин викликає низку проблем, пов'язаних з неприємним присмаком, запахом та забарвленням води, а також можливістю утворення токсичних побічних продуктів при її хлоруванні [6]. Отже, природну воду перед хлоруванням необхідно очистити від фітопланктону, гумінових речовин, які становлять переважну частину органічних домішок природних водойм. Крім того, при ультрафільтрації води з розчинними органічними речовинами відбувається забруднення пористої структури мембран та погіршення якості пермеату [7]. Таким чином, виникає потреба у попередньому передмембранному очищенні чи реагентній обробці природної води з метою регулювання фазово-дисперсного стану домішок та забезпечен-

ня вищого ступеня їх затримування ультрафільтраційними мембранами.

Відомо, що у структурі гумінових кислот входять гідроксильні, карбонільні та карбоксильні функціональні групи, котрі здатні до взаємодії з коагулянтами, тому коагуляційна передмембранна обробка води з природних джерел розглядається як перспективний спосіб підвищення ефективності затримування цих речовин при ультрафільтрації та зменшення забруднення мембрани в процесі роботи [8–10]. Водночас використання коагулянта сульфату алюмінію, який на нині є найбільш вживаним при обробці природної води, небажане через вторинне забруднення, пов'язане з високим залишком токсичних іонів алюмінію в очищеній воді. В багатьох країнах гранично допустима концентрація (ГДК) залишкового вмісту алюмінію у воді для водопостачання населенню становить 0,2 мг/дм<sup>3</sup> [11]. Разом з тим навіть при нижчих концентраціях іонів алюмінію у питній воді, наприклад 0,1 мг/дм<sup>3</sup>, при її споживанні є ризик розвитку у людей хвороби Паркінсона чи Альцгеймера [12].

Одним з нових коагулянтів на основі солей алюмінію є CFS-SOLVO®, який завдяки повноті гідролізу дозволяє значно знизити залишок алюмінію у очищеній воді [13]. Нашою метою було проведення досліджень з використання коагулянта-флокулянта CFS-SOLVO® при очищенні природної води реагентно-баромембранним методом від мікрободоростей та гумінових речовин.

### Матеріали та методи

Дослідження проводили на лабораторній ультрафільтраційній установці з камерою непроточного типу ФМ-02-200, об'єм якої становив 0,2 дм<sup>3</sup>, а площа мембрани 0,00246 м<sup>2</sup>. Робочий тиск в камері регулювали стисненим азотом. Експерименти проводили з природною водою р. Дніпро (м. Київ, Україна) та району греблі Боровиця (м. Карджали, Болгарія) та модельних

розчинах гумінових речовин (Aldrich), які були приготовлені на водопровідній та дистильованій воді. Воду в Дніпрі відбирали в період інтенсивного розвитку мікробіоти (цвітіння). Проби води поблизу греблі Боровиця відбирали в різні місяці. Ступінь очищення води гібридним методом коагуляції-ультрафільтрації визначали за аналізом оптичної густини проб (фотоелектроколориметр КФК-2МП при  $\lambda$  440 нм).

Ефективність очищення води в процесі коагуляції-ультрафільтрації визначали за формулою:

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

де  $C_0$ ,  $C_n$  – концентрації домішок у воді, що підлягає очищенню, та пермеаті відповідно.

Продуктивність процесу ультрафільтрації визначали як

$$I_v = \frac{V}{S \cdot t},$$

де  $V$  – обсяг пермеату ( $\text{дм}^3$ ), який пройшов крізь мембрану площею  $S$  ( $\text{м}^2$ ) за час фільтрації  $t$  (год).

### Результати та обговорення

Проведені дослідження в натурних умовах за класичною технологічною схемою очищення природної води з поверхневих джерел показали переваги CFS-SOLVO як флокулянта-коагулянта порівняно з  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , що полягали в: зниженні концентрації реагента, необхідної для перебігу процесу коагуляції та зменшенні залишку іонів алюмінію в очищеній воді.

З рис. 1 видно, що концентрація іонів алюмінію у воді, очищеній CFS-SOLVO<sup>®</sup>, не перевищує, або є значно нижчою гранично допустимої концентрації (ГДК), тоді як при використанні  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  вона наближається до величини ГДК чи перевищує її. При цьому концентрація іонів алюмінію у воді, очищеній CFS-SOLVO<sup>®</sup> та освітленій фільтруванням з використанням адгезійного перлітового фільтру, значно нижчі порівняно з водою, очищеною  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  та профільтрованою з використанням фільтра, завантаженого цеолітом.

Важливим фактом є те, що регулювання фазово-дисперсного стану домішок природної води реагентним способом дозволяє для її очищення використовувати широкопористі ультрафільтраційні мембрани. Результати досліджень з очищення дніпровської води ультрафільтрацією, а також гібридним реагентно-баромембранним методом з використанням мембрани УПМ-50 наведені на рис. 2, 3. З цих даних видно, що при безреагентній ультрафільтрації природної води за ступенем відбору пермеату 50 % ефективність її очищення не перевищувала 75 %, а продуктивність процесу –  $200 \text{ м}^3/\text{м}^2 \text{ год}$ . При збільшенні відбору пермеату до 80 % продуктивність мембрани знижувалась до  $110 \text{ м}^3/\text{м}^2 \text{ год}$  (рис. 2).

Разом з тим попередня обробка води реагентом CFS-SOLVO<sup>®</sup> безпосередньо перед потраплянням її на стадію ультрафільтрації дозволяє підвищити ступінь затримування органічних речовин з 75 % до 96 % (рис. 3).

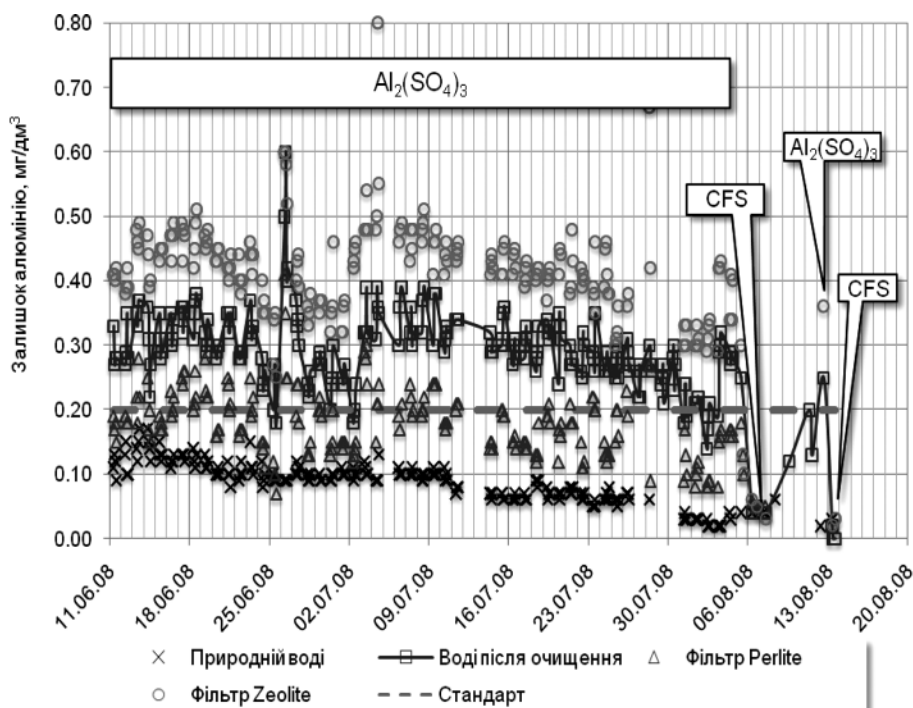
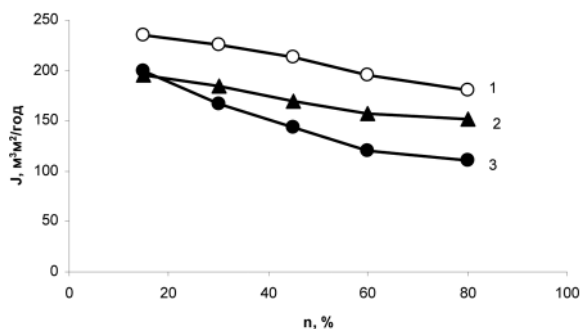
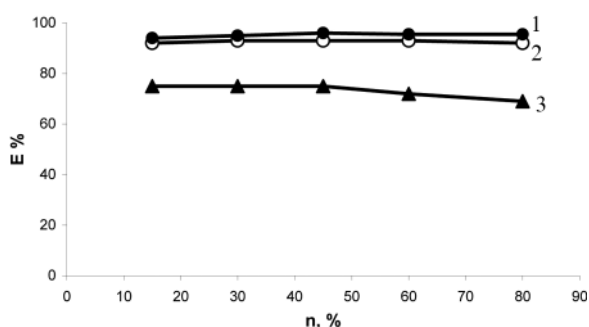


Рис. 1. Залишок алюмінію у природній воді (район греблі Боровиця) після очищення її реагентами на станції водочистки м. Карджала: CFS-SOLVO<sup>®</sup>,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  порівняно з граничнодопустимою концентрацією (ГДК) держстандарту



**Рис. 2.** Залежність продуктивності процесу ультрафільтрації дніпровської води від ступеня відбору пермеату: без обробки реагентом (3); очищеної коагулянтном CFS-SOLVO® (1); суспензія шламів-коагулянтів (2). Час відстоювання води 30 хв.  $C_{\text{CFS-SOLVO}} = 0,31 \text{ мг/дм}^3$ ,  $\Delta P = 0,3 \text{ МПа}$ ,  $\text{pH} = 7$ . Мембрана УПМ-50



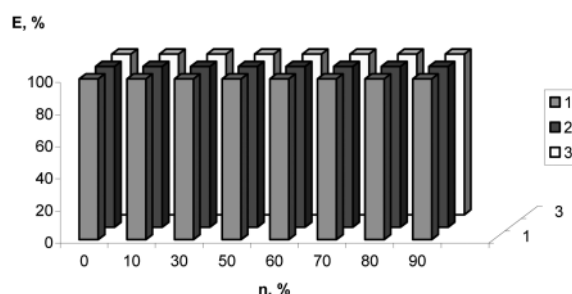
**Рис. 3.** Залежність ефективності ультрафільтраційного очищення дніпровської води від ступеня відбору пермеату: з коагулянтном CFS-SOLVO® (1, 2); без реагенту (3), освітлена вода (1); суспензія шламів-коагулянтів (2). Час седиментації шламів – 10 хв.;  $\Delta P = 0,3 \text{ МПа}$ ,  $\text{pH} = 7$ , мембрана УПМ-50

Як видно з рис. 2, (крива 3), продуктивність ультрафільтрації помітно зменшується зі збільшенням ступеня відбору пермеату при фільтруванні річкової води без її попереднього очищення реагентним способом. Це негативне явище ймовірно зумовлене забрудненням пористої структури мембрани в результаті адгезії та сорбції нею високодисперсних та розчинних домішок води. Попереднє очищення природної води коагулянтном дозволяє суттєво підвищити продуктивність ультрафільтрації (рис. 2, крива 1), що можна пояснити формуванням динамічної мембрани з утворених у воді коагулянтів на поверхні полімерної мембрани УПМ-50, внаслідок чого мінімізується проникнення високодисперсних та розчинних органічних домішок природного походження в пори полімерної мембрани, яке призводить до зменшення її забруднення. Разом з тим, при забезпеченні умов для перебігу процесів адсорбції, коагуляції, флокуляції домішок води та формуванні на поверхні мембрани УПМ-50 динамічної структури з коагулянтів значно підвищується ефективність очищення річкової води (рис. 3). Таким чином, попередня обробка води коагулянтном перед ультрафільтрацією забезпечує підви-

щення і стабілізацію ефективності очищення води та мінімізує зниження продуктивності процесу при підвищенні ступеня відбору пермеату.

Загалом, поєднання процесів ультрафільтрації з попередньою коагуляцією дозволяє на першому етапі очищення скоротити час перебування води у відстійнику до 30 хв. (а не 2–3 години, що рекомендуються нормами і правилами будівництва), а на другому етапі, яким є фільтрація крізь полімерну мембрану УПМ-50, забезпечити умови формування на ній динамічної мембрани завдяки залишку коагулянтів у воді, що подається в ультрафільтраційний модуль.

Як зазначалося, у воді водойм основну частину органічних речовин природного походження складають гумінові кислоти. В експериментах встановлено, що додаванням коагулянта-флокулянта CFS-SOLVO® у воду досягається висока ефективність її очищення від гумінових речовин. Як видно з рис. 4, при ультрафільтрації оброблених коагулянтном модельних розчинів гуматів, які були приготовлені як на дистильованій, так і на водопровідній воді, забезпечується відсутність гумінових речовин у очищеній воді. Аналогічний ефект спостерігався і при ультрафільтрації суспензії шламів-коагулянтів, отриманих після відстоювання і декантації води, очищеної методом коагуляції, навіть при ступені відбору пермеату 90 %.



**Рис. 4.** Залежність ефективності процесу ультрафільтрації води з гуміновими домішками та коагулянтном від ступеня відбору пермеату: водопровідна (1), дистильована (2) вода, суспензія шламів-коагулянтів після обробки водопровідної води (3).  $\Delta P = 0,3 \text{ МПа}$ ,  $\text{pH} = 7$ ,  $C_{\text{гк}} = 10 \text{ мг/дм}^3$ ,  $C_{\text{CFS-SOLVO}} = 0,11 \text{ мг/дм}^3$

Візуально було встановлено, що коагуляти, сформовані при обробці дистильованої води CFS-SOLVO®, мають значно менші розміри агрегатів, ніж коагуляційні структури, утворені при обробці водопровідної води. Таким чином, можна констатувати, що органічні й мінеральні домішки водопровідної води сприяють процесу агрегації коагулянтів та зростанню їх питомої ваги. Ймовірно мінеральні домішки виступають центрами формування коагуляційних структур, а функціональні групи органічних речовин сприяють агрегації цих структур за механізмом комплексоутворення та адсорбції.

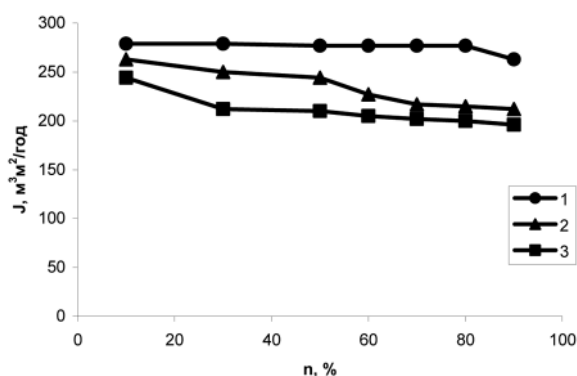


Рис. 5. Залежність продуктивності процесу ультрафільтрації води з гуміновими домішками та коагулянт від ступеня відбору пермеату: водопровідна (1), дистильована (2) вода, суспензія шламів-коагулянтів після обробки водопровідної води (3).  $C_{\text{CFS-SOLVO}}$  – у водопровідній і дистильованій воді 0,11 та 0,18 мг/дм<sup>3</sup> відповідно.  $\Delta P = 0,3$  МПа, мембрана УПМ-50

Як видно з рис. 5, (крива 1), попереднє очищення води коагуляцією перед ультрафільтрацією дозволяє зберегти практично стабільною продуктивність процесу при підвищенні ступеня відбору пермеату. Слід зазначити, що за відсутності домішок у воді зростає концентрація коагулянта, яка необхідна як для забезпечення ефективності самого процесу коагуляції, так і для утворення динамічної мембрани у процесі ультрафільтрації (рис. 5, криві 1, 2).

1. Гончарук В. В. Экологические аспекты современных технологий охраны водной среды / В. В. Гончарук. – К.: Наукова думка, 2005. – 399 с.
2. Терновцев В. О. Покращення очистки воды поверхностных джерел в умовах підвищеного антропогенного навантаження / В. О. Терновцев // Проблеми водопостачання, водовідведення та гідраліки. – К., 2008. – С. 4–11.
3. Baker R. W. Membrane technology and applications / R. W. Baker – New York: Mc Graw-Hill, 2000. – 514 с.
4. Брик М. Т. Питна вода і мембранні технології / М. Т. Брик // Наукові записки НАУКМА. – 2000. – Т. 18. – С. 4–24.
5. Cho J. Membrane filtration of natural organic matter: factors and mechanisms affecting rejection and flux decline with charged ultrafiltration membrane / J. Cho, G. Amy, J. Pellegrino // J. Membr. Sci. – 2000. – V. 169. – С. 89–110.
6. Watson M. Low-energy membrane nanofiltration for removal of color, organics and hardness from drinking water supplies / M. Watson, C. D. Hornburg // Desalination. – 1989. – V. 72. – P. 11–24.
7. Kim H.-C. Fouling of ultrafiltration membranes by natural organic matter after coagulation treatment: a comparison of dif-

Особливо слід відзначити можливість високопродуктивного ультрафільтраційного розділення суспензії шламу-коагуляту, отриманого після освітлення води методом седиментації, оскільки концентрація гетерогенних домішок в ній значно вища порівняно з річковою водою (рис. 5, крива 3). Крім того, це вказує на те, що процеси коагуляції та ультрафільтрації природної, маломутної води з високою забарвленістю можна об'єднати та проводити в одному апараті. Об'єднавши реагентний та баромембранний методи можна значно зменшити як капітальні, так і експлуатаційні затрати на очисні споруди завдяки вилученню з технологічної схеми відстійників та скороченню чисельності обслуговуючого персоналу.

### Висновки

Досліджено вплив реагенту CFS-SOLVO® на ефективність ультрафільтраційного очищення води від фітопланктону та гумінових речовин. Показано, що його застосування як для передмембранної обробки води, так і у реагентно-баромембранному методі, що реалізується в одному апараті, дозволяє підвищити ефективність та продуктивність очищення. Слід зазначити, що ефективна коагуляція при використанні CFS-SOLVO® забезпечується меншою концентрацією реагенту порівняно з  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , що вказує на переваги цього реагенту з гігієнічної точки зору, які полягають у зниженні залишку іонів алюмінію в очищеній воді.

- ferent initial mixing conditions / H.-C. Kim, J.-H. Hong, S. Lee // J. Membr. Sci. – 2006. – V. 283. – P. 266–272.
8. Guidgui C. Impact of coagulation conditions on the in-line coagulation/UF process for drinking water production / C. Guidgui, J. C. Rouch, C. Durand-Bourlier et al. // Desalination. – 2002. – V. 147. – P. 95–100.
9. Park P.-K. Effect of the removal of NOMs on the performance of a coagulation-UF membrane system for drinking water production / P.-K. Park, C. H. Lee, C.-J. Choi et al. // Desalination. – 2002. – V. 145. – P. 237–245.
10. Konieczny K. Coagulation-ultrafiltration system for river water treatment / K. Konieczny, D. Sakol, J. Plonka et al. // Desalination. – 2009. – V. 240. – P. 151–159.
11. Гончарук В. В. Концепция выбора перечня показателей и их нормативных значений для определения гигиенических требований и контроля за качеством питьевой воды в Украине / В. В. Гончарук // Химия и технология воды. – 2008. Часть 11. – С. 52–111.
12. Rondeau V. Relation between Aluminium Concentrations in Drinking Water and Alzheimer's Disease: An 8-year Follow-up Study / V. Rondeau, D. Commenges, H. Jacqmin-Gadga, J. F. Dartigues // American Journal of Epidemiology. – 2000. – V. 152. – P. 59–66.

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

## PURIFICATION OF WATER FROM NATURAL BASINS BY REAGENT-BAROMEMBRANE METHOD

*The effect of addition of coagulant-flocculent-sorbent on the basis of 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.*