

doi: <https://doi.org/10.15407/dopovidi2016.11.112>

УДК 628.3.033 [66.067.122:66.067.124:66.081.63]

О.О. Семінська, Д.Д. Кучерук, М.М. Балакіна,
академік НАН України **В.В. Гончарук**

Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України, Київ
E-mail: olya.sunshine@gmail.com

Очищення міських стічних вод мембранними методами

Досліджена ефективність попередньої підготовки стічної води Києва для подальшого її доочищення на установках зворотного осмосу шляхом фільтрування крізь піщаний фільтр з фракцією завантаження 1–2 мм і наступною мікрофільтрацією на керамічному мікрофільтрі із глинистих мінералів. Встановлено, що попередня обробка води поєднанням обраних методів сприяє ефективній та стабільній роботі зворотноосмотичної мембрани, забезпечуючи зменшення каламутності вихідної води на 99,9 %, вмісту в ній фосфатів на 98,8 % та загального органічного вуглецю на 94,8...99,9 % при постійних значеннях її питомої продуктивності до коефіцієнта відбору пермеату ~ 80 %.

Ключові слова: очищення стічних вод, каламутність, фосфати, керамічний мікрофільтр, зворотний осмос.

Надійність і довготривалість стабільної роботи мембранних систем залежить від ефективності попередньої підготовки води, яка подається на мембрани. Така підготовка спрямована на усунення можливості пошкодження мембран та утворення відкладень будь-якої природи на їх поверхні [1]. Однією з вимог до вхідної води, що подається на зворотноосмотичне очищення, є умова, що її каламутність не повинна перевищувати 0,6 мг/дм³ [2].

Відомі випадки використання мікрофільтрації (МФ) як методу попередньої обробки перед зворотним осмосом (ЗО) [1].

Метою даної роботи є дослідження ефективності мікрофільтраційної обробки стічної води Києва перед її зворотноосмотичним очищенням.

Експерименти з мікрофільтрації здійснювали на дослідній установці з рециркуляцією. Як мікрофільтр використовували трубчасту керамічну мембрану із глинистих мінералів, виготовлену в ІКХХВ ім. А.В. Думанського НАН України. Такий вибір мікрофільтра обумовлений вогнестійкістю керамічних мембран, стійкістю до агресивних середовищ, можливістю легкої регенерації, а також широкою розповсюдженістю сировини [3, 4]. На керамічний мікрофільтр стічну воду подавали зовні трубки, а очищену воду (пермеат) відводили в її середину. Зворотноосмотичну обробку проводили в комірці фронтального типу з використанням композитної поліамідної зворотноосмотичної мембрани низького тиску.

© О.О. Семінська, Д.Д. Кучерук, М.М. Балакіна, В.В. Гончарук, 2016

При проведенні досліджень каламутність визначали на спектрофотометрі КФК-3-01 [5]; загальний органічний вуглець (ЗОВ) — методом високотемпературного окислення на платиновому каталізаторі з використанням приладу TOC V_{CSN} Shimadzu; вміст фосфатів — ванадатно-молібдатним методом з використанням фотоколориметра КФК-2МП [6].

Мікрофільтраційну обробку проводили в двох варіантах. У першому варіанті стічну воду безпосередньо подавали на мікрофільтр, у другому — після фільтрування крізь піщаний фільтр із фракцією кварцового піску 1–2 мм.

Як показано на рис. 1, в першому випадку (криві 3, 4) внаслідок закупорювання пор забрудненнями води з наступним осадоутворенням на поверхні мікрофільтра [3, 7] зменшувалася вміст ЗОВ і спостерігалася затримування фосфатів на 54,1...56,1 %. З тих же причин каламутність поступово зменшувалася, однак цей показник перевищував регламентовану норму на вхідну воду для зворотного осмосу в 1,9...4,2 раза (крива 1). У другому випадку (крива 1') якість очищеної води за каламутністю забезпечувалася відразу і зберігалася протягом ~5,4 год. Як і у першому варіанті, вміст ЗОВ зменшувався (крива 3').

Відомо, що міські стічні води містять до 24,0 мг/дм³ фосфатів, які згубно впливають на навколишнє середовище [8, 9], тому очищення від них є важливою екологічною задачею. Як було показано раніше в роботах [10, 11], зворотний осмос дозволяє видаляти фосфати на ~99 % в широкому інтервалі вихідних концентрацій, але при всіх перевагах цього способу головним його недоліком вважається утворення ретентату. Однак у даному випадку в ретентаті накопичуються фосфати, які можна в подальшому утилізувати, наприклад, з отриманням цінних мінеральних добрив. Тому дуже важливо, щоб фосфати не затримувались на стадії попередньої обробки стічної води. За даними рис. 1 (крива 4') у другому випадку видалення фосфат-іонів не відбувалось протягом ~4,0 год, забезпечуючи умови для подальшої переробки фосфатів.

В обох випадках питома продуктивність (I_w) поступово знижувалася (рис. 1, криві 2–2'). При мікрофільтраційному очищенні стічної води вже за 6 хв це зниження досягло 40,5 %, надалі процес уповільнився, і за 6,9 год зменшення I_w становило 68,1 %. Для попередньо обробленої води в ті ж самі проміжки часу зниження I_w дорівнювало відповідно 34,9 та 49,8 % внаслідок видалення частини речовин, які обумовлювали каламутність води.

Для забезпечення ефективної роботи мембран рекомендовано робити їх промивку зворотним потоком пермеату при зниженні значень I_w на 10...15 % від початкових [1, 7]. З наве-

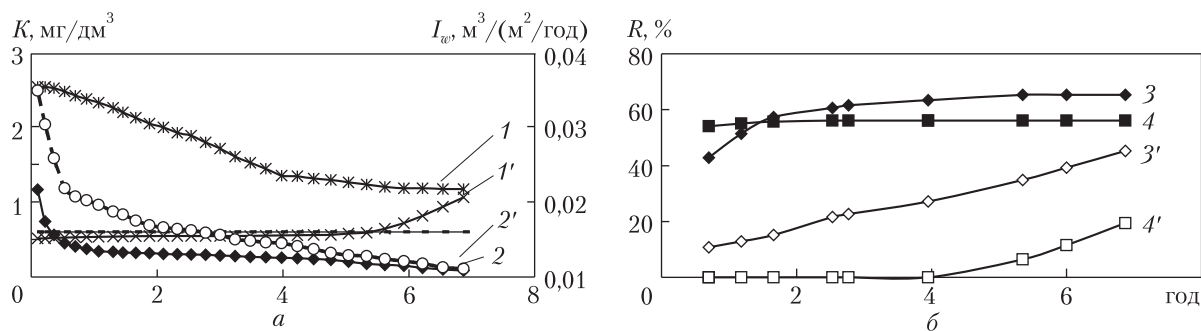


Рис. 1. Зміни каламутності (1, 1'), питомої продуктивності (2, 2'), ЗОВ (3, 3') і вмісту фосфатів (4, 4') у процесі очищення стічної води на керамічному мікрофільтрі без попередньої її обробки (1–4) та із попереднім фільтруванням крізь піщаний фільтр (1'–4') при $P = 0,2$ МПа. Горизонтальна штрихова лінія відповідає вимогам за показником каламутності води, яка подається на зворотноосмотичне очищення

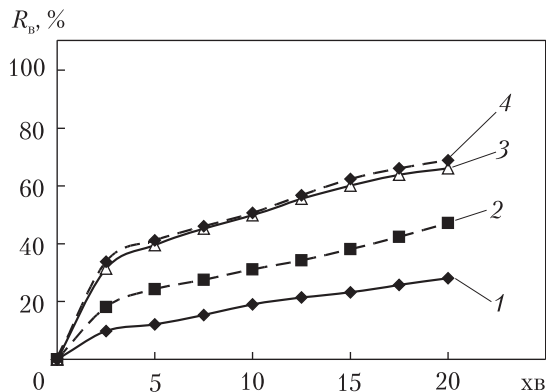


Рис. 2. Вплив тривалості промивки на ефективність відновлення питомої продуктивності мікрофільтраційної керамічної мембрани (за дист. водою) при різних значеннях P , МПа: 0,1 (1); 0,2 (2); 0,4 (3) та 0,6 (4)

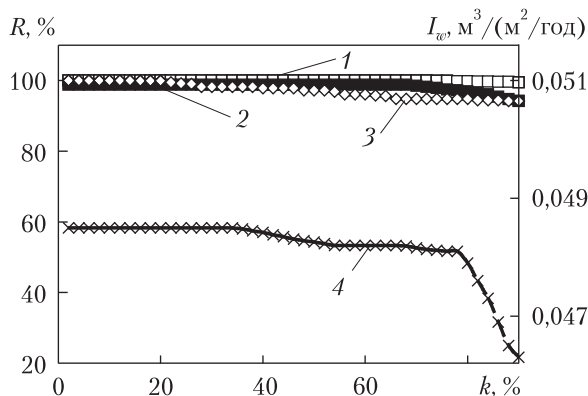


Рис. 3. Вплив коефіцієнта відбору пермеату на затримуючу здатність за каламутністю (1), фосфатами (2), ЗОВ (3) та питомою продуктивністю (4) зворотньоосмотичної мембрани при очищенні води, яка була попередньо відфільтрована крізь піщаний фільтр з наступною мікрофільтрацією на керамічних трубчастих мембранах; $P = 2,0$ МПа

дених даних (див. рис. 1, криві 2–2') видно, що питома продуктивність мембрани зменшується до відповідних значень через 13–15 хв від початку експерименту, тобто мікрофільтр потребує регенерації, яку здійснювали зворотним потоком води.

На рис. 2 наведені результати промивки мікрофільтра при різних значеннях тиску. Так, при $P = 0,4$ МПа (крива 3) вже через 5 хв спостерігалось підвищення I_w на 39,5 %, а через 20 хв ця величина збільшилася приблизно в 2 рази. Використання меншого тиску не забезпечує ефективного відновлення питомої продуктивності мікрофільтра (криві 1–2), а більший тиск підвищує ефективність регенерації всього на 2,4...2,8 % (крива 4). Водночас при $P = 0,1...0,2$ МПа збільшується кількість промивних вод.

Результати зі зворотньоосмотичного очищення стічної води, попередньо обробленої фільтруванням на піщаному фільтрі та керамічному мікрофільтрі показані на рис. 3.

З отриманих даних видно, що зворотньоосмотична мембрана проявила ефективність та стабільність роботи до коефіцієнта відбору пермеату (k) ~ 80 %, яка супроводжувалась зниженням каламутності на 99,9 % (крива 1), вмісту фосфатів на 98,8 % (крива 2), ЗОВ на 94,8...99,9 % (крива 3) та постійністю значень I_w (0,0485...0,0481 м³/(м²·год)) (крива 4). Подальші погіршення даних показників спричинені впливом концентраційної поляризації [1, 3].

Таким чином, проведені дослідження показали ефективність попередньої підготовки стічної води Києва до вимог на вхідну воду для зворотньоосмотичних установок шляхом фільтрування її крізь піщаний фільтр з фракцією завантаження 1–2 мм з наступною мікрофільтрацією на керамічному мікрофільтрі із глинистих мінералів. Така попередня обробка забезпечила стабільну і тривалу роботу зворотньоосмотичної мембрани при високому ступені очищення води та стабільними значеннями її питомої продуктивності до $k \sim 80$ %.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. *Первов А.Г.* Современные высокоэффективные технологии очистки питьевой и технической воды с применением мембран: обратный осмос, нанофильтрация, ультрафильтрация. — Москва: Изд-во Ассоциации строит. вузов, 2009. — 232 с.

2. Черкасов С.В. Обратный осмос. Теория, практика, рекомендации // Сантехника. Отопл. Кондиц. — 2005.— № 11. — С. 18—24.
3. Свитцов А.А. Введение в мембранную технологию. — Москва: ДеЛиПринт, 2007. — 208 с.
4. Goncharuk V.V., Kucheruk D.D., Balakina M.N., Dul'neva T. Yu. Water treatment by baromembrane methods based on ceramic membranes // J. Water Chem. and Technology.— 2009, **31**, No 6. — P. 396—404.
5. ГОСТ 3351-74 Вода питьевая. Методы определения вкуса, запаха, цветности и мутности. — Утв. Постановлением Гос. комитета стандартов Совета Министров СССР от 24 мая 1974 г., № 1309.
6. Бабко А.К., Пилипенко А.Т. Методы определения неметаллов. — Москва: Химия, 1974. — 360 с.
7. Водоподготовка: Справочник / Под. ред. С.Е. Беликова. — Москва: Аква-Терм, 2007. — 240 с.
8. Хенце М., Армоэс П., Ля-Кур-Янсен Й., Арван Э. Очистка сточных вод. — Москва: Мир, 2006. — 480 с.
9. Андрусишина И. Берегись — фосфаты // Вода и водоочистные технологии. — 2012. — № 5 (5). — С. 4—9.
10. Семинська О.О., Кучерук Д.Д., Балакіна М.М., Гончарук В.В. Використання зворотного осмосу та нанофільтрації в очищенні стічних вод від фосфатів // Доп. НАН України. — 2015. — № 7. — С. 150—156.
11. Семинская О.О., Балакина М.Н., Кучерук Д.Д., Гончарук В.В. Основные закономерности обратноосмотического дефосфатирования воды // Химия и технология воды. — 2016. — **38**, № 1. — С. 67—76.

REFERENCES

1. Perov A.G. Modern high-technology of drinking and process water treatment using membranes: reverse osmosis, nanofiltration, ultrafiltration. Moscow: Publ. house of building universities association, 2009 (in Russian).
2. Cherkasov S.V. Reverse osmosis. Theory, practice, recommendations. Plumbing. Heating. Conditioning, 2005, No 11: 18—24 (in Russian).
3. Svitzov A.A. Introduction in membrane technology, Moscow, DeLeeprint, 2007 (in Russian).
4. Goncharuk V.V., Kucheruk D.D., Balakina M.N., Dul'neva T. Yu. Water Chem. and Technology. 2009, **31**, No 6: 396—404.
5. State Standart 3351-74 Drinking water. Methods of determination the taste, odor, color and turbidity. — Approved by the Resolution of the State Committee of the USSR, the Council of Ministers of standards from May 24, 1974, № 1309 (in Russian).
6. Babko A.K., Pilipenko A.T. Methods of non-metals determination. Moscow: Chemistry, 1974 (in Russian).
7. Water treatment: A Guide, Ed. Belikova S.E. Moscow: Aqua-Therm, 2007 (in Russian).
8. Henze M., Armoes P., Jes la Cour Jansen, Arvan E. Wastewater treatment, Moscow: Mir, 2006 (in Russian).
9. Andrusishina I. Water and water purification technologies. 2012, No 5: 4—9 (in Russian).
10. Seminska O.O., Kucheruk D.D., Balakina M.M., Goncharuk V.V. Dopov. NAS of Ukraine, 2015, No 7: 150—156 (in Ukrainian).
11. Seminskaya O.O., Balakina M.N., Kucheruk D.D., Goncharuk V.V. J. Water Chem. and Ttechnology, 2016, **38**, No 1: 67—76 (in Russian).

Надійшло до редакції 18.04.2016

О.О. Семинская, Д.Д. Кучерук, М.Н. Балакина, академик НАН Украины В.В. Гончарук
Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского НАН Украины, Киев
E-mail: olya.sunshine@gmail.com

ОЧИСТКА ГОРОДСКИХ СТОЧНЫХ ВОД МЕМБРАННЫМИ МЕТОДАМИ

Исследована эффективность предварительной подготовки сточной воды Киева для дальнейшей ее доочистки на установках обратного осмоса путем фильтрования через песчаный фильтр с фракцией загрузки 1–2 мм и последующей микрофльтрацией на керамическом микрофилт্রে из глинистых минералов. Установлено, что предварительная обработка воды сочетанием выбранных методов способствует эффективной и стабильной работе обратноосмотической мембраны, обеспечивая уменьшение мутности исходной воды на 99,9 %, содержания в ней фосфатов на 98,8 % и общего органического углерода на 94,8...99,0 % при постоянных значениях ее удельной производительности до коэффициента отбора пермеата ~80 %.

Ключевые слова: очистка сточных вод, мутность, фосфаты, керамический микрофилтър, обратный осмос.

O.O. Seminska, D.D. Kucheruk, M.M. Balakina, Academician of the NAS of Ukraine V.V. Goncharuk
A.V. Dumansky Institute of Colloid and Water Chemistry of the NAS of Ukraine, Kiev
E-mail: olya.sunshine@gmail.com

THE TREATMENT OF URBAN WASTEWATERS BY MEMBRANE METHODS

The efficiency of the preconditioning of Kyiv's wastewater for its further purifying by reverse osmosis plants with filtration through a sand filter with the 1–2 mm fraction loading followed by the microfiltration on a ceramic microfilter with clay minerals is investigated. It is established that the combination of chosen water pretreatment methods contributes to the efficient stable operation of the reverse osmosis membrane, providing a reduction of the source water turbidity by 99.9 %, phosphate content in it by 98.8 %, and total organic carbon by 94.8...99.9 % at constant values of its specific productivity to the permeate selection ratio of 80 %.

Keywords: wastewater treatment, turbidity, phosphates, ceramic microfilter, reverse osmosis.