

УДК 628.16.08

СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ ПРИРОДНЫХ ВОД ОТ АНТРОПОГЕННЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ

Федотов Р.В., Щукин С.А., Степаносьянц А.О., Чепкасова Н.И.

ФГБОУ ВПО «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова», Новочеркасск, e-mail: r.v.fedotov1@gmail.com

Настоящая статья посвящена обзору современных технологий очистки природных вод от антропогенных загрязнений, базирующихся на методах сорбции и биологического окисления. В статье рассмотрены основные пути попадания загрязнений в поверхностные водоисточники, представлены данные по составу вод в реках промышленно развитых регионов России. Существующие на действующих очистных сооружениях технологии не снижают концентрации антропогенных загрязнений в природных водах, что приводит к необходимости применения сорбционных методов очистки воды. Применение сорбционных методов очистки ограничено сорбционной емкостью сорбентов, по исчерпанию которой необходима регенерация или замена сорбционного материала. Совмещение в биосорберах процессов сорбции и биологического окисления задержанных загрязнений позволяет поддерживать сорбционную емкость сорбентов на постоянном уровне. Дальнейшее развитие биосорбционной технологии связано с процессами мембранного разделения, позволяющими исключить вынос из биореактора частиц сорбента с закрепленной на них биомассой, что увеличивает эффект очистки и снижает ее стоимость.

Ключевые слова: биосорбционно-мембранная технология, очистка природных вод, питьевая вода, порошкообразный активированный уголь, хлорорганические соединения

MODERN TECHNOLOGIES OF PURIFICATION OF NATURAL WATERS OF ANTHROPOGENOUS POLLUTION

Fedotov R.V., Schukin S.A., Stepanosyants A.O., Chepkasova N.I.

Federal Public Budgetary Educational Institution of Higher Education «Southern Russian State Polytechnical University (NPI) of M.I. Platov», Novocherkassk, e-mail: r.v.fedotov1@gmail.com

This article is devoted to the overview of modern technologies of purification of natural waters of the anthropogenous pollution which are based on methods of sorption and biological oxidation. In article the main ways of hit of pollution to superficial water sources are considered, data on composition of waters in the rivers of industrially developed regions of Russia are provided. Existing on the operating treatment facilities of technology do not reduce concentration of anthropogenous pollution in natural waters that results in need of application of sorption methods of water purification. Application of sorption methods of cleaning is limited to sorption reservoir of sorbents after which exhaustion regeneration or replacement of sorption material is necessary. Combination in the biosorberakh of processes of sorption and biological oxidation of the detained pollution allows to maintain sorption reservoir of sorbents at the fixed level. To distant neck development of biosorption technology is connected with the processes of membrane separation allowing to exclude carrying out from the bioreactor of particles of a sorbent with the biomass fixed on them that increases effect of cleaning and reduces its cost.

Keywords: biosorbtsionno-membrane technology, purification of natural waters, drinking water, powdery absorbent carbon, organochlorine connections

В России для организации водоснабжения преимущественно используются поверхностные водоисточники, на долю которых приходится до 70% от общего водозабора.

Основными источниками поступления загрязняющих веществ в поверхностные воды являются: бытовые, промышленные и сельскохозяйственные сточные воды. Их воздействие выражается в повышении концентраций в поверхностных водах биогенных элементов, органических соединений, поверхностно-активных веществ (СПАВ), нефтепродуктов, фенолов и др.

Загрязнение природных водоемов различного рода примесями происходит и при контакте их с окружающей атмосферой. Так, многочисленные газообразные выбросы промышленных производств, содер-

жащие азот, оксид углерода, диоксид серы и мельчайшие частицы производственных отходов, вместе с вентиляционными выбросами попадают в атмосферный воздух, после контакта с которым происходит загрязнение поверхностных водоисточников, вода которых насыщается дополнительными дисперсными, коллоидными и молекулярно-растворенными примесями антропогенного происхождения.

В таблице представлены данные по некоторым водоисточникам, имеющим повышенные концентрации загрязняющих веществ природного и антропогенного характера. Приведенные данные позволяют дать предварительную оценку воздействия антропогенных факторов на природные водоисточники [4].

Показатели	Мутность, мг/л	ПО, мг/л	Цвет- ность, град	БПК, мг/л	Нефтепро- дукты, мг/л	Фенолы, мг/л	СПАВ, мг/л
Волга (Балахна)	2–18	14–17	40–70	1–4,2	0,6–1	0,001–0,008	–
Ока (Тула)	3–20	4,5–19	15–70	1–10	0,2–2	0,001–0,008	–
Клязьма (Владимир)	5–19	3–16	50–100	2–4,6	0,3–2	0,001–0,009	–
Которосль (Ярославль)	2–30	7–15	12–80	0,7–3,8	0–3	0,001–0,003	–
Дон (Таганрог)	1–20	5–12	40–70	3,5–6	0,1–1,1	0,001–0,022	0,125
Томь (Кемерово)	0,3–57	1,5–10	6–65	–	0,1–0,6	0,001–0,008	0,015
СанПин 2.1.4.1074-01	3,5	5	20		0,1 (0,05)*	0,001	0,5 (0,1)*

Примечание. * норматив ПДК для водоема рыбохозяйственного назначения.

В России технологии подготовки питьевой воды основаны на классических методах коагуляции, отстаивании, фильтрации и сорбции. Обеззараживание воды осуществляется с применением гипохлорита натрия и газообразного хлора. Из-за постоянно возрастающей степени загрязнения водоисточников традиционно применяемые технологии обработки воды стали в большинстве случаев недостаточно эффективными [7].

Очистка воды коагулированием и флокулированием загрязнений представляет собой сложный физико-химический процесс, на эффективность протекания которого оказывают влияние многочисленные факторы (взвешенные вещества, ионный состав, щелочность, количество растворенных органических соединений, температура и др.). В паводковый период холодная вода, высокие цветность и мутность, низкая щелочность требуют высоких доз коагулянта или применения флокулянтов для интенсификации процессов осаждения загрязнений. Ухудшение процесса коагуляции также наблюдается при коагулировании маломутных цветных вод в холодное время года.

Вместе с тем классические технологии водоочистки практически не удаляют из воды химические загрязнения, находящиеся в растворенном виде, такие как фенолы, СПАВ, растворенные фракции нефти, ионы тяжелых металлов и др. Вследствие чего действующие очистные сооружения не могут обеспечить надлежащей барьерной функции.

Традиционные технологии очистки воды недостаточно эффективны в отношении ряда антропогенных загрязнений. Так, например, при исходной концентрации нефтепродуктов 1–5 мг/л эффект очистки составляет 20–40 %; анионактивные ПАВ удаляются на 25–50 % при содержании их в исходной воде 1,5–2,5 мг/л; фенолы на

традиционных сооружениях при начальной концентрации 0,05–0,2 мг/л практически не удаляются, эффект очистки редко превышает 5 % [6].

Во многих случаях на традиционных очистных сооружениях в процессе первичного хлорирования воды образуются хлорорганические соединения. Обусловлено это возрастанием антропогенных нагрузок на источники водоснабжения, а также изменением технологических режимов водоочистки, в частности применением повышенных доз хлора и коагулянта и увеличением времени контакта хлора с водой. Наиболее часто в хлорированной воде обнаруживаются в концентрациях, превышающих ПДК, четыреххлористый углерод, хлороформ и бромформы, обладающие канцерогенностью и мутагенностью. Обеспечить их нормативные концентрации после всего цикла водообработки на традиционных сооружениях не всегда удается [1].

Повышение качества очищенной воды на водопроводных очистных сооружениях в настоящий момент осуществляется путем применения дополнительных методов доочистки воды: озонирования, сорбции, ионного обмена, обратного осмоса и др. Как правило, все эти методы требуют значительных капиталовложений на оборудование, электроэнергию, транспортные перевозки и реагенты.

Одним из распространенных в практике повышения качества водоочистки адсорбентом является активированный уголь.

Пористые сорбенты на основе активированных углей широко применяются в промышленности и являются эффективными поглотителями паров, газов, растворенных веществ, а также катализаторами или носителями катализаторов. Благодаря своим свойствам они обеспечивают эффективную сорбцию макромолекул (в т.ч. углеводов, красителей, белков, жиров и др.).

Активированные угли используются на конечной стадии водоподготовки для удаления различного рода хлорорганических соединений как содержащихся в исходной воде, так и образующихся в ней в больших количествах на предыдущих стадиях водоподготовки. Помимо этого, АУ поглощают из воды фенолы, пестициды, нефтепродукты, соединения тяжелых металлов и вещества, обуславливающие неприятные привкусы и запахи воды, тем самым повышая барьерную функцию водоочистных станций.

В технологии водоподготовки активированный уголь применяется в виде порошка (ПАУ) при углевании воды, дробленых или недробленых гранул (ГАУ) при фильтровании через угольные фильтры. Основными преимуществами ПАУ является хорошая кинетика сорбции, а значительная площадь внешней поверхности ПАУ обуславливает эффективную сорбцию макромолекул.

Выбор марки адсорбционного материала заключается в подборе параметров его пористой структуры в зависимости от размеров молекул адсорбируемых веществ. Так, для сорбции фенола, вещества с низкой молекулярной массой, имеющего размер молекул $\tau \approx 0,63$ нм, подходят такие активированные угли, как АГ-3 и МАУ-100, имеющие требуемую структуру пор. Нефтепродукты и СПАВ имеют более крупные размеры молекул $\tau \geq 1,8$ нм, при таких размерах молекулы может быть использован мезопористый сорбент СГН – 30.

Несмотря на то, что применение ПАУ повышает степень очистки природных вод, некоторые трудноокисляемые органические вещества не поддаются адсорбции на активном угле. В процессе адсорбционной очистки воды способность активных углей извлекать органические вещества снижается, а регенерация отработанного угля требует существенных эксплуатационных затрат, которые связаны с материало- и энергоемкостью технологии [5, 8].

Одним из эффективных способов удаления антропогенных загрязнений из природных вод являются биологические методы очистки, в основу которых положены процессы аналогичные деструкции и превращению органических веществ в природных водотоках и водоемах.

Сущность биологической очистки заключается в минерализации органических загрязнений обрабатываемых вод, находящихся в виде тонко диспергированных нерастворенных и коллоидальных веществ, а также в растворенном состоянии при по-

мощи аэробных биохимических процессов. В зависимости от условий, в которых происходит очистка воды, биологические методы разделяют на биологическую очистку в условиях близких к естественным и в искусственно созданных условиях.

Для биологической очистки воды в искусственных условиях в практике водоподготовки, в последнее время в основном применяют технологии, основанные на использовании естественного биоценоза и искусственных носителей прикрепленной микрофлоры с высокоразвитой удельной поверхностью. В качестве материалов-носителей могут применяться синтетические волокна, различные зернистые и гранулированные материалы, такие как песок, керамзит, стекло, пластмассы, цеолиты и активированные угли.

Использование иммобилизованных (прикрепленных) микроорганизмов позволяет применять биотехнологии для очистки природных вод не только от традиционных загрязнений, но и от широкого спектра токсичных трудноокисляемых веществ.

Данная технология реализуется главным образом в таких сооружениях, как биофильтры, угольные адсорберы с биологической активностью, реакторы с кипящим слоем и биосорберы.

Дальнейшим развитием сорбционных и биологических методов удаления загрязнений является технология биосорбции, которая начала развиваться с 70-х годов прошлого столетия. Процесс биосорбции включает биологическую деградацию органических загрязняющих веществ в дополнение к адсорбции их на активном угле. Это приводит к более длительному периоду работы угля (вплоть до восстановления сорбционной емкости) и, следовательно, к снижению стоимости очистки.

Увеличение сорбционной емкости угля объясняется его биологической регенерацией, т.е. восстановлением адсорбционной способности за счет биоокисления органических соединений, адсорбированных на активном угле. Биологическое удаление адсорбата на поверхности угля позволяет повторно открыть адсорбционные центры, которые могут быть заняты другими органическими молекулами из раствора.

К середине 90-х гг. прошлого века в зарубежных изданиях появляется информация о совместном использовании биоактивного порошкообразного угля и микрофильтрации, которое показало высокую эффективность при удалении биологически стойких органических вещества из сточной воды [18, 19].

К тому же периоду относятся работы сотрудников НИИ ВОДГЕО по оценке технологической эффективности биосорбционного метода удаления из воды р. Москва природных загрязнений и веществ антропогенного характера в моменты резкого увеличения концентрации загрязнений в паводковый период или при аварийных ситуациях.

Длительная эксплуатация биосорбционных установок с псевдоожиженным слоем гранулированного биологически активного угля параллельно с технологической схемой, включающей предварительное хлорирование, коагуляцию, отстаивание и фильтрование последовательно на песчаном фильтре и фильтре с активированным углем показала, что эффективность биосорберов сравнима с эффективностью работы всей схемы. В отношении загрязнений природного происхождения биосорбционные установки обеспечили получение воды того же качества, что и при использовании традиционной схемы водоподготовки с доочисткой на сорбционных фильтрах. При этом цветность снижалась с 20–25 до 11–15 град., мутность в среднем с 10 до 4 мг/л, окисляемость с 6–8 до 3,5–4,0, азот аммонийный с 0,3 до 0,03, коли-индекс на 70–75%. Биосорберы оказались весьма эффективны в качестве «барьерных сооружений» для снижения концентраций различных веществ антропогенного характера. При этом они хорошо зарекомендовали себя как в условиях длительного воздействия загрязнений, так и в условиях пиковых нагрузок, имитирующих возможные аварийные ситуации.

При искусственном введении характерных ингредиентов антропогенного происхождения в исходную воду (нафтаген, бифенил, нефтепродукты, линдан, симазин, карбофос, фенол, 2-4-дихлорфенол, бензапирен) с концентрациями до 100 ПДК для каждого из загрязнений биосорберы обеспечили практически полное их удаление. Наблюдения подтвердили, что в биосорберах одновременно протекают три процесса – адсорбция загрязнений, их модификация в микропористой структуре сорбента в биоразлагаемую форму и биологическое окисление. Наличие дополнительной адсорбционной емкости активированного угля позволяет извлекать и аккумулировать в относительно короткие промежутки времени значительно большее количество загрязнений, чем может быть окислено биологическим путем. Эти загрязнения извлекаются сорбентом, а затем постепенно окисляются бактериями и их ферментами в микропористой структуре сорбента.

В последние годы все большее внимание уделяется вопросу применения мембранного фильтрования для очистки природных вод. Мембранная технология широко используется в зарубежной практике. В течение последних двадцати лет большое внимание исследователей уделялось разработке мембранных биореакторов для очистки сточных вод на базе ультра- и микрофильтрации как альтернативной технологии для улучшения и усовершенствования традиционных систем обработки природных и сточных вод с активным илом [12–17].

М. Clever, N. Rabiger, M. Rudebusch провели длительные исследования по изучению процесса очистки природных вод, основанной на мембранном фильтровании. Эксперимент проводился в промышленном масштабе на природной воде р. Мейн, с использованием ультрафильтрационных мембран и специально разработанной методикой эксплуатации. В исследовании авторов отмечалось, что ультрафильтрация является альтернативой обычным процессам обработки природных вод, таким как озонирование, коагуляция, флокуляция, хлорирование и т.д. [16].

В исследовании А. Андрианова, А. Перова теоретически обоснован и разработан процесс очистки природных вод методом ультрафильтрации. Предложена методика определения параметров эксплуатации систем ультрафильтрации. Разработана экспериментальная экспресс-методика, позволяющая в течение короткого времени определить оптимальные режимы (частота и продолжительность промывки) и дать прогноз работы ультрафильтрационной установки очистки воды. Предложенные рекомендации легли в основу разработки систем ультрафильтрации, используемых НИИ ВОДГЕО для обезжелезивания подземных вод, очистки поверхностных вод и улучшения качества водопроводной воды на объектах водоснабжения [2].

Использование мембран в мембранном биореакторе позволяет задерживать практически всю биомассу, в связи с этим происходит накопление видов бактерий с большим периодом генерации, способных разрушать устойчивые загрязнители.

В процессе эксплуатации в порах мембраны откладываются соли, а на поверхности образуются биообрастания, препятствующие фильтрованию воды. Регенерацию можно осуществлять дозированием химических реагентов, растворяющих отложения, в биореактор или же извлечением мембранных модулей с последующим погружением

в емкости, наполненные регенерационными растворами. Снятие с поверхности мембран накапливающихся загрязнений может осуществляться крупнопузырчатой аэрацией мембранного модуля.

Следует отметить, что мембранная фильтрация не может обеспечить удаления молекул, меньших по размеру, чем размер пор в мембране, а уменьшение размера пор неизбежно ведет к возрастанию трансмембранного давления и, как следствие, к увеличению энергозатрат на эксплуатацию мембранных установок.

Совмещение мембранной фильтрации и адсорбции на порошкообразном активном угле является дальнейшим развитием мембранной и биосорбционных технологий очистки воды и способно обеспечить удаление большего количества загрязняющих веществ из природных вод. Биосорбционную технологию на ПАУ при этом возможно реализовать с использованием ультрафильтрационных и микрофильтрационных мембранных элементов, характеризующихся невысоким трансмембранным давлением.

В литературе неоднократно отмечались преимущества и перспективность комбинированных методов очистки для кондиционирования природных вод [15, 17, 21] и проводились исследования на водах таких водоисточников, как р. Москва и р. Дон [9–11]. Согласно [9] эффективность очистки воды р. Москва в биосорбционном мембранном реакторе по мутности составляет 99–100%, цветности – 50–60%, перманганатной окисляемости – 30–35%, нефтепродуктам – 95–98%.

Однако необходимо отметить, что недостаточная теоретическая изученность ряда вопросов и отсутствие надежных инженерных решений в отечественной практике вызывает необходимость проведения специальных экспериментальных исследований с различными типами сорбентов и мембран.

Приведенные данные позволяют сделать следующие выводы, что наличие в природных водах трудноокисляемых соединений, а также образование в процессе водоочистки хлорорганических соединений ограничивает возможность применения традиционных технологий кондиционирования природных вод, поэтому для удаления из природных вод биогенных элементов и специфических органических загрязнений наиболее перспективной технологией является биосорбционный метод, с последующим мембранным разделением.

Список литературы

1. Алексеева Л.П. Снижение концентрации хлорорганических соединений, образующихся в процессе подготовки питьевой воды // Водоснабжение и санитарная техника. – 2009. – № 9. – С. 27–34.

2. Андрианов А., Первов А. Методика определения параметров эксплуатации ультрафильтрационных систем очистки природных вод // Водочистка. – 2005. – № 7. – С. 22–35.

3. Герасимов Г.Н. Мембранный биологический реактор BRM (опыт обработки промышленных и городских сточных вод) // Водоснабжение и санитарная техника. – 2004. – №4, часть 1.

4. Драгинский В.Л., Алексеева Л.П., Гетманцев С.В. Коагуляция в технологии очистки природных вод. – М., 2005. – 576 с.

5. Журба М.Г., Мязишев В.А. Очистка поверхностных вод, подвергшихся антропогенному воздействию // Водоснабжение и санитарная техника. – 1992. – № 8. – С. 2–6.

6. Журба М.Г., Соколов Л.И., Говорова Ж.М. Водоснабжение. Проектирование систем и сооружений: издание второе, переработанное и дополненное: учебное пособие. – М.: Изд-во АСВ, 2004. с. 496.

7. Линевиц С.Н., Гетманцев С.В. Коагуляционный метод водообработки: теоретические основы и практическое использование. – М.: Наука, 2007. – С. 230.

8. Смолин С.К., Клименко Н.А., Невинная Л.В. Биорегенерация активных углей после адсорбции ПАВ в динамических условиях // Химия и технология воды. – 2001. – Т. 23, № 4.

9. Смирнова И.И. Исследование процесса очистки природных вод биосорбционно-мембранным методом: дис. ... канд. тех. наук: 05.23.04. – М., 2009. – 113 с.

10. Швецов В.Н. Очистка природных вод биосорбционно-мембранным методом / В.Н. Швецов и др. // Водоснабжение и сан. техника. – 2007. – № 11. – С. 24–28.

11. Швецов В.Н. Развитие биомембранных технологий очистки природных вод / В.Н. Швецов, К.М. Морозова, И.И. Смирнова // Водоснабжение и сан. техника. – 2009. – № 9. – С. 64–70.

12. Introduction to membranes – MBRs: Manufacturers' comparison: part 2. – supplier review // Filtration+Separation Elsevier Ltd., March 2008. – P. 28–31.

13. Introduction to membranes – MBRs: Manufacturers' comparison: part 1 // Filtration+Separation Elsevier Ltd., April 2008. – P. 30–32.

14. Kang I.-J., Lee Ch.-H., Kim K.-J. Characteristics of microfiltration membranes in a membrane coupled sequencing batch reactor system // Water Research 37. – 2003. – P. 1192–1197.

15. Lebeau T., Lelievre C. и др. Immersed membrane filtration for the production of drinking water-combination with PAC for NOM and SOCs removal // Desalination. – 1998. – № 17 – P. 219–231.

16. Clever M., Jordt F., Knauf R., Rabiger N., Rudebusch M., Hilker-Scheibel R. Process water production from river water by ultrafiltration and reverse osmosis // Desalination. – 2000. – № 131. – P. 325–336.

17. Sawada Shigeki Устройство для получения сверхчистой воды, пат. JP 3387311 B2, МПК C02F 1/44, с приоритетом от 22.04.1996, опубли. 17.03.2005.

18. Soe G.T., Ohgaki S., Suzuki Y. Biological powdered activated carbon (BPAC)- microfiltration (MF) for wastewater reclamation and reuse. Murdoch Univ. Perth, Australia: The Proc. of International Specialist Conference on "Desalination and Water reuse". – 1994. – P. 70–79.

19. Soe G.T., Ohgaki S., Suzuki Y. Sorption characteristics of biological powdered activated carbon in BPAC-MF (Biological Powdered Activated Carbon – Microfiltration) system for refractory Organic Removal // Wat. Sci. Tech. – 1997. – № 35(7) – P. 163–170.

20. Stephenson T., Judd S., Jefferson B., Brindle K. Membrane Bioreactors for Wastewater Treatment. IWA Publishing. – London: U.K., 2000.

21. Thiruvenkatachari R., Shim W.G., Lee J.W., Moon H. Effect of powdered activated carbon type on the performance of an adsorption-microfiltration submerged hollow fiber membrane hybrid system // Korean J. Chem. Eng. – 2004. – № 21 (5). – P. 1044–1052.

22. Visvanathan C., Ben Aim R., Parameshwaran K. Membrane separation bioreactors for wastewater treatment // Crit. Rev. Environ. Sci Technol. – 2000. – № 30(1). – P. 1–48.