

ВСТ

ISSN 0321-4044

4
2017



ВОДОСНАБЖЕНИЕ И САНИТАРНАЯ ТЕХНИКА

Flottweg
Separation Technology

Engineered
For
Your
Success

На правах рекламы

ПОЙМАЙТЕ ВОЛНУ УСПЕХА!

С декантерами Flottweg C-XI забота об экологии станет вашим преимуществом!

Получите эффективное сгущение и обезвоживание осадка с меньшими затратами на электроэнергию и флокулянты!

www.flottweg.com • +7 (495) 575 34 34

До встречи на нашем стенде С1 (зал 8) на WasteTech-2017 в «Крокус Экспо»



2017
ГОД ЭКОЛОГИИ
В РОССИИ

УДК 628.16:62-278

Биосорбционно-мембранный реактор с плоскими фильтрующими элементами: методика расчета

Л. Н. ФЕСЕНКО¹, А. И. ВЕРГУНОВ², В. Н. ШВЕЦОВ³, К. М. МОРОЗОВА⁴, В. П. КОСТЮКОВ⁵

¹ Фесенко Лев Николаевич, доктор технических наук, профессор кафедры «Водное хозяйство, инженерные сети и защита окружающей среды», Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М. И. Платова 346428, Россия, Ростовская область, г. Новочеркасск, ул. Просвещения, 132, тел.: (8635) 26-05-46, e-mail: 65613@mail.ru

² Вергунов Алексей Игоревич, инженер-технолог, ООО НПП «ЭКОФЕС» 346400, Россия, г. Новочеркасск Ростовской области, Баклановский проспект, 200В, тел.: (8635) 26-05-46, e-mail: vergunov_ai@mail.ru

³ Швецов Валерий Николаевич, доктор технических наук, профессор, заведующий Экспертно-консультационным центром, АО «НИИ ВОДГЕО» 119435, Россия, Москва, Б. Саввинский пер., 9, стр. 1, тел.: (499) 245-96-33, e-mail: post@vstmag.ru

⁴ Морозова Ксения Михайловна, кандидат технических наук, старший научный сотрудник E-mail: morozova06@inbox.ru

⁵ Костюков Владимир Павлович, кандидат технических наук, заведующий кафедрой «Водное хозяйство, инженерные сети и защита окружающей среды», Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М. И. Платова 346428, Россия, Ростовская область, г. Новочеркасск, ул. Просвещения, 132, тел.: (8635) 25-53-33, e-mail: kostyukov_w@bk.ru

Приведены результаты исследований по очистке донской воды с применением биосорбционно-мембранного метода в биосорбционно-мембранном реакторе с плоскостными фильтрующими элементами. Для этого на Новочеркасских водопроводных очистных сооружениях была смонтирована установка производительностью до 2,7 м³/сут с применением порошкообразного активированного угля. Удельный поток через мембрану составил 17,6 л/(м²·ч). Результаты экспериментальных исследований показали высокую эффективность очистки природной воды в биосорбционно-мембранном реакторе до требований СанПиН. Эффективность снижения ХПК составляла в среднем 41,2%, цветности — 57,3%, перманганатной окисляемости — 33,3%. На протяжении всего эксперимента в пермеате отсутствовали взвешенные вещества. Полученные данные послужили основой для расчета удельной скорости окисления органических веществ, оцениваемых по ХПК и перманганатной окисляемости.

Определены значения максимальной скорости окисления $V_{\max}$ и константы Михаэлиса K_m графическим методом двойных обратных величин. Получена зависимость удельной скорости окисления органических загрязнений по перманганатной окисляемости и ХПК от температуры. Определена температурная константа χ уравнения Вант-Гоффа по ХПК и перманганатной окисляемости для расчета удельной скорости окисления органических загрязнений в зимний (10–11 °С) и летний (20–22 °С) периоды года. Приведена методика расчета биосорбционно-мембранного реактора.

Ключевые слова: биосорбционно-мембранный реактор, очистка природной воды, порошкообразный активированный уголь, биосорбция, мембранное фильтрование, удельная скорость окисления.

Среди загрязняющих химических веществ в природной воде присутствуют органические соединения. В ряде случаев концентрация этих веществ превышает предельно допустимые значения.

Улучшить качество питьевой воды для централизованного водоснабжения с учетом состояния водных объектов сегодня уже невозможно с по-

мощью традиционных технологий, основанных на реагентной обработке с последующим фильтрованием. Они не обеспечивают необходимую степень очистки воды от органических веществ, а первичное хлорирование приводит к образованию в воде высокотоксичных галогенорганических соединений.

Одним из путей снижения содержания органических загрязнений в природной воде является использование биологических процессов в сочетании с сорбцией на порошкообразном активированном угле и мембранной фильтрацией. Такой метод называли биосорбционно-мембранным, а реализуется он в биосорбционно-мембранном реакторе (БМР).

Исследования (август — декабрь 2011 г.) очистки воды нижнего течения р. Дон от органических загрязнений проводили в БМР с полуволновыми мембранами на Александровских очистных сооружениях г. Ростова-на-Дону [1]. Сырую воду подавали в реактор без предварительного хлорирования и физико-химической обработки (без осветления). В ходе экспериментов были получены следующие результаты. Перманганатная окисляемость снижалась в среднем с 3,7 до 1,7 мг/л; ХПК — с 32 до 12,1 мг/л; цветность — с 27,5 до 5,8 град ПКШ; мутность в пермеате не превышала 0,2 мг/л при колебаниях ее в исходной воде от 5,5 до 20 мг/л. Эффективность очистки по вышеперечисленным показателям составила 54; 62,7; 78,8; 99,4% соответственно. Предварительная биосорбционно-мембранная обработка воды р. Дон позволяет уменьшить при последующем хлорировании образование токсичных галогенорганических соединений на 40–50% за счет удаления в БМР трудноокисляемых органических загрязнений [1].

Следующий этап исследований (январь — август 2012 г.) предусматривал доочистку воды в БМР после физико-химической обработки (осветление) с целью определения концентрации галогенорганических соединений до и после БМР. Так, эффективность удаления хлороформа составляла в среднем 45% (с 3,89 до 2,16 мкг/л), дихлорбромметана — 82% (с 1,47 до 0,26 мкг/л), хлордибромметана — 89% (с 0,47 до 0,05 мкг/л). Бромформ в этот период наблюдений отсутствовал. Предельно допустимые концентрации вышеуказанных галогенорганических соединений соответственно были равны, мкг/л: 200, 30, 30, 100 [2].

На третьем этапе исследований (ноябрь 2014 г. — февраль 2016 г.) проводили очистку сырой воды р. Дон в БМР с плоскостными мембранами. Выбор такой конструкции фильтрую-

щего элемента обусловлен необходимостью проверки и оценки эффективности применения более простых в эксплуатации плоскостных микрофильтрационных мембран.

Для опытов на Новочеркасских водопроводных очистных сооружениях (ВОС-1) была изготовлена и смонтирована установка производительностью 1,1–2,7 м³/сут, что соответствует удельному потоку через мембрану 7,2–17,6 л/(м²·ч). Установка включала резервуар объемом 280 л, блок с восемью плоскостными мембранными элементами размером 1000×490×7 мм (размер пор 0,1 мкм). Общая площадь фильтрования составила 6,4 м². В качестве сорбента — носителя биомассы использовали порошкообразный активированный уголь марки ОУ-А, гранулометрический размер которого не превышал 100 мкм. Концентрация угля в реакторе составляла 7–9 г/л.

Сырая вода подавалась в реактор без предварительного хлорирования и физико-химической обработки (без осветления). В ходе экспериментов были получены следующие результаты [3–5]. Концентрация органических загрязнений, оцениваемых по ХПК, в сырой донской воде варьировала в пределах 17,5–41,2 мг/л, после БМР за весь период наблюдений в среднем составляла 16,7 мг/л, эффективность очистки — 41,2%. Перманганатная окисляемость в природной воде изменялась от 3,8 до 7,3 мг/л, в пермеате — от 1,3 до 6,4 мг/л. В среднем перманганатная окисляемость снижалась с 4,8 до 3,2 мг/л, эффективность очистки составила 33,3%. Цветность воды в биореакторе снижалась в среднем с 13,2 до 5,6 град ПКШ с эффективностью 57,3%. Взвешенные вещества в пермеате за период эксперимента отсутствовали.

Результаты исследований показали высокую эффективность очистки сырой донской воды в БМР с плоскостными мембранами до требований СанПиН, а также явились основанием для расчета удельной скорости окисления органических веществ, оцениваемых по ХПК и перманганатной окисляемости.

Кинетической характеристикой биосорбционно-мембранного процесса, связывающей массу угля с количеством микроорганизмов, иммобилизованных на его поверхности, является удельная скорость окисления V , выраженная в миллиграммах окисленного вещества (по ХПК или перманганатной окисляемости) на 1 г угля в течение одних суток — мг/(г·сут). Зависимость удельной скорости окисления органических веществ от качества пермеата по ХПК при температуре 14 °С приведена на рис. 1.

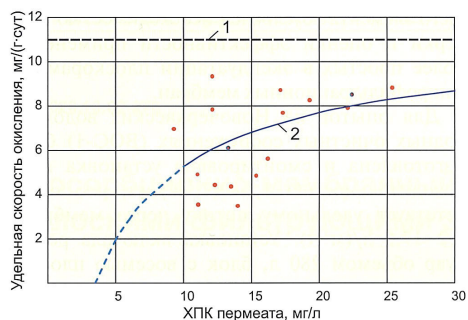


Рис. 1. Кинетическая зависимость окисления органических веществ по ХПК в БМР от качества пермеата 1 – $V_{\max}$; 2 – S_i

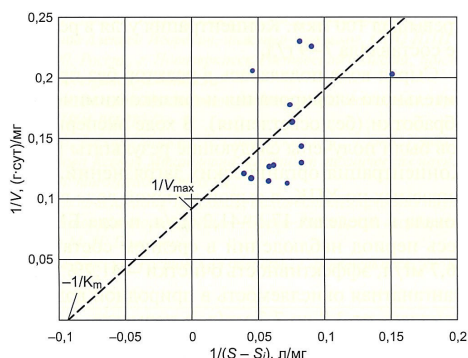


Рис. 2. График двойных обратных величин для определения кинетических констант

Представленная зависимость имеет вид гиперболы, и при бесконечно малой удельной скорости окисления концентрация субстрата отлична от нуля. Это обусловлено тем, что в состав окисляемых органических загрязнений входят биорезистентные вещества и продукты метаболизма. Для описания удельной скорости окисления можно использовать модифицированное уравнение Михаэлиса–Ментен [6; 7], в состав которого вводится S_i концентрация биорезистентной составляющей:

$$V = \frac{V_{\max}(S - S_i)}{(S - S_i) + K_m},$$

где V , $V_{\max}$ – удельная и максимальная скорости окисления, мг/(г·сут); S – концентрация субстрата, мг/л; K_m – константа Михаэлиса, мг/л, численно равная концентрации субстрата ($S - S_i$), при которой $V_{\max} = 1/2$; S_i – концентрация биорезистентных веществ, мг/л.

Константа Михаэлиса K_m и максимальная скорость окисления $V_{\max}$ определяются графическим методом двойных обратных величин (рис. 2). При окислении органических загрязнений воды р. Дон в БМР: $V_{\max} = 11$ мг/(г·сут); $K_m = 7$ мг/л; $S_i = 3,5$ мг/л.

Исследования в период с ноября 2014 г. по февраль 2016 г. позволили оценить влияние температуры природной воды на биохимическое окисление органических веществ в БМР и определить температурную константу χ по уравнению Вант-Гоффа (действует в интервале температур 0–32 °С) для расчета удельной скорости окисления органических загрязнений в зимний (10–11 °С) и летний (20–22 °С) периоды года. Так, для аэробной микрофлоры при окислении органических соединений по перманганатной окисляемости (рис. 3) χ составила 0,037 град⁻¹, а по ХПК (рис. 4) – 0,072 град⁻¹.

На основании полученных данных (рис. 3, 4) были определены параметры скорости реакций. Удельная скорость окисления по перманганат-

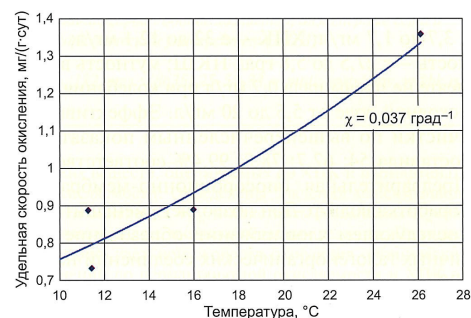


Рис. 3. Зависимость удельной скорости окисления органических загрязнений по перманганатной окисляемости от температуры

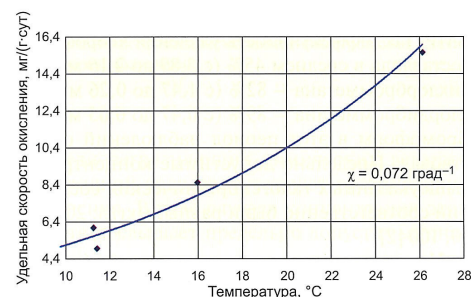


Рис. 4. Зависимость удельной скорости окисления органических загрязнений по ХПК от температуры

ной окисляемости при температуре 22 °С составляет 1,16 мг/(г·сут), при 11 °С – 0,77 мг/(г·сут) с концентрацией в пермеате органических загрязнений 2,5–3 мг/л, а по ХПК при температуре 22 °С – 11,85 мг/(г·сут), при 11 °С – 5,35 мг/(г·сут) с концентрацией в пермеате органических загрязнений 12–13 мг/л.

На основании полученных удельных скоростей окисления (по перманганатной окисляемости и ХПК) можно рассчитать количество активного угля в БМР и конструктивные параметры реактора.

В период исследований была проведена оценка влияния скорости фильтрования (удельного потока) на величину роста трансмембранного давления (ТМД). Из данных, приведенных на рис. 5, следует, что чем выше удельный поток $J_{\text{уд}}$, тем быстрее снижается пропускная способность мембраны.

При эксплуатации мембраны происходит снижение ее фильтрующей способности, которая может быть восстановлена после химической промывки. На рис. 6 показано изменение ТМД в процессе эксплуатации и после химической промывки фильтрующих элементов – мембран. Как видно из рис. 6, ТМД в течение фильтровального цикла возрастало от 0,3 до 2,5–3 м вод. ст. После химической промывки (растворами гипохлорита натрия, лимонной или щавелевой кислоты) начальное значение ТМД снижалось практически до нуля.

В качестве обобщающей характеристики пропускной способности мембран было решено использовать величину нормализованного потока, который рассчитывается как удельный поток через мембрану, м³/(м²·сут), отнесенный к единице перепада давления (м вод. ст.). На рис. 7 представлена зависимость темпа суточного снижения нормализованного потока от скорости фильтрования через мембрану. Из рис. 7 следует, что с уменьшением скорости фильтрования скорость загрязнения мембран снижается. Длительность работы установки (без необходимости химической промывки мембран) при величине удельного потока 0,25–0,33 м³/(м²·сут) может быть вполне достаточной с технологической и экономической точек зрения, при этом суточный темп снижения нормализованного потока составляет 2,5–5%. Таким образом, оптимальный удельный поток через мембрану равен 0,31 м³/(м²·сут).

На основе полученных данных выполнен технологический расчет БМР. Необходимое количество активированного угля рассчитывается с учетом экспериментально полученной удельной скорости окисления по лимитирующему показателю

тестью (ХПК, перманганатной окисляемости или другим нормируемым компонентом) в зависимости от требований, предъявляемых к качеству очищенной воды. Определение массы загрузоч-

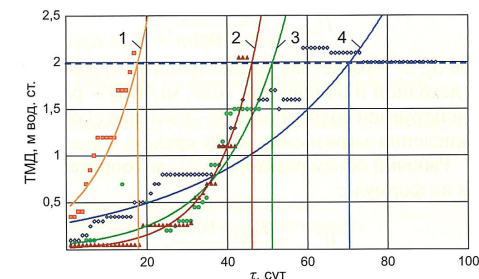


Рис. 5. Влияние удельного потока на величину роста ТМД при разных расходах воды удельный поток, м³/(м²·сут): 1 – 0,48 при расходе 3,1 м³/сут; 2 – 0,43 при 2,7 м³/сут; 3 – 0,32 при 2 м³/сут; 4 – 0,17 при 1,1 м³/сут



Рис. 6. Изменения ТМД в результате химической промывки (2014–2016 годы)

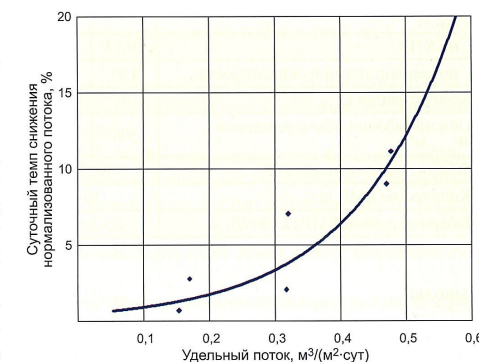


Рис. 7. Зависимость темпа суточного снижения нормализованного потока от скорости фильтрования

ного материала следует проводить для каждого вида загрязнений отдельно и принимать в качестве расчетного максимальное значение.

Количество загрузочного материала $P_{\text{ПЛАУ}}$, т, рассчитывается по формуле:

$$P_{\text{ПЛАУ}} = \frac{(S_0 - S_1)Q}{V \cdot 1000},$$

где S_0 , S_1 — расчетная концентрация загрязнений в исходной и очищенной воде, мг/л; Q — расход фильтруемой воды, м³/сут; V — удельная скорость окисления загрязнений, мг/(г·сут).

Рабочий объем реактора $W_{\text{реак}}$, м³, определяется по формуле:

$$W_{\text{реак}} = \frac{P_{\text{ПЛАУ}} \cdot 1000}{C_{\text{ПЛАУ}}},$$

где $C_{\text{ПЛАУ}}$ — концентрация порошкообразного активированного угля, г/л.

Согласно данным [8], оптимальная концентрация угля в реакторе составляет 20–25 г/л (при более высоких значениях нарушается массообмен в системе).

Площадь плоскостных мембран F_m , м², рассчитывается на основании скорости фильтрации $J_{\text{уд}} = 0,31 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{сут})$ и требуемой производительности сооружений по формуле:

$$F_m = Q/J_{\text{уд}}.$$

В таблице приведены конструктивные и технологические параметры БМР для станции водоподготовки производительностью 5000 м³/сут с учетом периодов ее эксплуатации (зима, лето).

Показатель	Лето	Зима
Температура обрабатываемой воды, °С	20–22	10–11
Расход воды Q , м³/сут	5000	
Количество загрузочного материала $P_{\text{ПЛАУ}}$, т:		
по ХПК	10,13	9,35
по перманганатной окисляемости	9,91	9,09
Концентрация $C_{\text{ПЛАУ}}$, г/л	20	20
Общий рабочий объем реакторов $W_{\text{реак}}$, м³	506	467
Общая площадь мембран F_m , м²	16129	
Количество БМР, шт.	10	
Габариты одного БМР ($L \times B \times H$), м	12×2×2,9	

Выводы

Результаты экспериментальных исследований очистки воды нижнего течения р. Дон биосорбционно-мембранным методом подтвердили высокую эффективность очистки природной во-

ды до требований СанПиН в биосорбционно-мембранном реакторе с плоскостными мембранами. Получена кинетическая зависимость окисления органических веществ по ХПК от качества очищенной воды. При окислении органических веществ по ХПК донской воды в БМР $V_{\text{max}} = 11 \text{ мг}/(\text{г} \cdot \text{сут})$, $K_m = 7 \text{ мг}/\text{л}$, $S_i = 3,5 \text{ мг}/\text{л}$. Определена температурная зависимость, позволяющая рассчитать удельную скорость окисления органических загрязнений для зимнего и летнего сезонов года. Так, χ для аэробной микрофлоры при окислении органических соединений по перманганатной окисляемости составила $0,037 \text{ град}^{-1}$, по ХПК — $0,072 \text{ град}^{-1}$. Оптимальный удельный поток через мембрану составил $0,31 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{сут})$. Приведена методика расчета БМР для станции водоподготовки производительностью 5000 м³/сут.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Швецов В. Н., Морозова К. М., Фесенко Л. Н., Скрябин А. Ю., Теремязева О. В. Биосорбционно-мембранная технология для предотвращения образования хлор- и броморганических соединений в воде р. Дон // Водоснабжение и санитарная техника. 2012. № 2. С. 7–13.
- Швецов В. Н., Морозова К. М., Фесенко Л. Н., Скрябин А. Ю., Вергунов А. И. Хлор- и броморганические соединения в питьевой воде: методы их удаления // Водоснабжение и санитарная техника. 2014. № 2. С. 30–35.
- Вергунов А. И. Очистка донской воды в биосорбционно-мембранном реакторе / «Яковлевские чтения»: Сборник докладов XI научно-технической конференции, посвященной памяти академика РАН Сергея Васильевича Яковлева, Москва, 16 марта 2016 г. — М.: Издательство АСВ, 2016. С. 36–38.
- Вергунов А. И., Швецов В. Н., Морозова К. М., Фесенко Л. Н. Биосорбционно-мембранный реактор с плоскостными мембранами для очистки донской воды / Технология очистки воды «ТЕХНОВОД–2016»: Материалы IX Международной научно-практической конференции, г. Ростов-на-Дону, 5–7 октября 2016 г. — Новочеркасск: Лик, 2016. С. 146–151.
- Вергунов А. И. Биосорбционно-мембранная технология очистки донской воды // Вестник СГАСУ. Градостроительство и архитектура. 2016. № 2 (23). С. 23–26.
- Хенце М. Очистка сточных вод. Биологические и химические процессы. — М.: Мир, 2004. 480 с.
- Диксон М., Уэбб Э. Ферменты. Т. 1. — М.: Мир, 1982. 392 с.
- Смирнова И. И. Исследование процесса очистки природных вод биосорбционно-мембранным методом: Дисс. ... канд. техн. наук. — М., 2009. 113 с.

DRINKING WATER SUPPLY

Biosorption-membrane reactor with flat filtering elements: the calculation method

L. N. FESENKO¹, A. I. VERGUNOV², V. N. SHVETSOV³, K. M. MOROZOVA⁴, V. P. KOSTIUKOV⁵

- ¹ Fesenko Lev Nikolaevich, Doctor of Engineering, Professor, «Water Industry, Utilities and Environmental Protection» Department, Platov South-Russian State Polytechnic University (NPI) 132 Prosveshcheniia St., 346428, Novocherkassk, Rostov Area, Russian Federation, tel.: +7 (8635) 26-05-46, e-mail: 65613@mail.ru
- ² Vergunov Aleksei Igorevich, Process Engineer, «ECOFES» Research and Production Enterprise, LLC 200B Baklanovskii Ave., 346400, Novocherkassk, Rostov Area, Russian Federation, tel.: +7 (8635) 26-05-46, e-mail: vergunov_al@mail.ru
- ³ Shvetsov Valerii Nikolaevich, Doctor of Engineering, Professor, Head of Competency Centre, «NII VODGEO» JSC Build. 1, 9 B. Savvinskii Lane, 119435, Moscow, Russian Federation, tel.: +7 (499) 245-96-33, e-mail: post@vstmag.ru
- ⁴ Morozova Kseniia Mikhailovna, Ph. D. (Engineering), Senior Research Worker E-mail: morozova06@inbox.ru
- ⁵ Kostyukov Vladimir Pavlovich, Ph. D. (Engineering), Head of «Water Industry, Utilities and Environmental Protection» Department, Platov South-Russian State Polytechnic University (NPI) 132 Prosveshcheniia St., 346428, Novocherkassk, Rostov Area, Russian Federation, tel.: +7 (8635) 25-53-33, e-mail: kostyukov_w@bk.ru

The results of studying the Don River water purification with the use of biosorption-membrane method in a biosorption-membrane reactor with flat-frame filtering elements are presented. An experimental plant with a capacity of less than 2.7 m³/day with addition of powdered activated carbon was constructed at the Novocherkassk water treatment facilities. The specific flow through the membrane was less than 17.6 l/(m²·h). The experimental results showed the high efficiency of natural water purification in a biosorption-membrane reactor that provided for meeting the requirements of Sanitary Rules and Regulations (SanPiN). The efficiency of COD reduction averaged to 41.2%, color — 57.3%, permanganate value — 33.3%. During the entire experiment no suspended solids were found in permeate. The obtained data were used as a basis for calculating the specific rate of organics oxidation estimated by COD and permanganate value. The maximum values of Vmax oxidation rate and Km Michaelis constant were determined by graphical method of double reciprocal. The permanganate value dependence of the specific organics oxidation rate and COD from temperature was obtained. Temperature constant χ of Van Hoff's equation was determined by COD and permanganate value to calculate the specific rate of organic pollutants oxidation during winter (10–11 °C) and summer seasons (20–22 °C). The method of calculating a biosorption-membrane reactor is presented.

Key words: biosorption-membrane reactor, natural water purification, powdered activated carbon, biosorption, membrane filtration, specific oxidation rate.

REFERENCES

- Shvetsov V. N., Morozova K. M., Fesenko L. N., Skriabin A. Iu., Teremizyeva O. V. [Biosorption membrane technology for prevention of chlororganic and bromorganic compound formation in the Don River water]. *Vodosnabzhenie i Sanitarnaya Tekhnika*, 2012, no. 2, pp. 7–13. (In Russian).
- Shvetsov V. N., Morozova K. M., Fesenko L. N., Skriabin A. Iu., Vergunov A. I. [Chlororganic and bromorganic compounds in drinking water: methods of their removal]. *Vodosnabzhenie i Sanitarnaya Tekhnika*, 2014, no. 2, pp. 30–35. (In Russian).
- Vergunov A. I. [The Don River water purification in a biosorption membrane reactor. «Readings from Yakovlev»]. Book of reports of XI Scientific and Technical Conference dedicated to the memory of Sergei Vasil'evich Yakovlev, academician of RAS, Moscow, March 16, 2016. Moscow, ASV Publ., 2016, pp. 36–38. (In Russian).
- Vergunov A. I., Shvetsov V. N., Morozova K. M., Fesenko L. N. [Biosorption reactor with flat-frame membranes for the Don River water purification]. «TEKHNOVOD–2016» water treatment technologies. Proceedings of IX International Scientific-Practical Conference, Rostov-on-Don, October 5–7, 2016. Novocherkassk, Lik Publ., 2016, pp. 146–151. (In Russian).
- Vergunov A. I. [Biosorption-membrane technology of the Don River water purification]. *Vestnik SGASU. Gradostroitel'stvo i Arkhitektura*, 2016, no. 2 (23), pp. 23–26. (In Russian).
- Henze M. *Ochistka stochnykh vod. Biologicheskie i khimicheskie protsessy* [Wastewater treatment. Biological and chemical processes. Moscow, Mir Publ., 2004, 480 p.].
- Dixon M., Webb E. *Fermenty* [Enzymes. Moscow, Mir Publ., 1982, v. 1, 392 p.].
- Smirnova I. I. *Issledovanie protsessov ochistki prirodnnykh vod biosorbtsionno-membrannym metodom* [Study of natural water purification by biosorption-membrane method. Ph. D. thesis in Engineering Science. Moscow, 2009, 113 p.].