



ОПЫТ ВНЕДРЕНИЯ МЕМБРАННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ АРТЕЗИАНСКИХ ВОД С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ ЖЕЛЕЗА И МАРГАНЦА

Лойко А.В.¹
техн. директор

Шибанов И.В.²
аспирант

Каграманов Г.Г.^{2,3}
зав. кафедрой,
директор по науке и инновациям

Бланко-Педрехон А.М.²
магистрант

1 – ООО "Тех"

2 – Кафедра мембранной технологии, ФГБОУ ВО Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

3 – ООО "Мембраника"

Представлен опыт разработки и внедрения системы очистки артезианской воды с высоким содержанием железа и марганца на водозаборном узле (ВЗУ-3) г. Котельники (ОАО «Белая дача») производительностью 2400 м³/сут. Технология очистки основана на применении мембранных методов: ультрафильтрации (УФ) и обратного осмоса (ОО). Впервые использованы половолоконные УФ мембраны российского производства ООО «Текон МТ». Система водоподготовки позволяет получать воду хозяйственно-питьевого назначения, соответствующую требованиям СанПиН 2.1.4.1074-01, и характеризуется полной автоматизацией всех основных и вспомогательных технологических элементов.

Ключевые слова: водоподготовка, обезжелезивание, мембранная технология, обратный осмос, ультрафильтрация, деманганация.

Введение

Основными источниками водоснабжения для бытовых и хозяйственных нужд являются поверхностные и подземные (артезианские) воды.

Поверхностные воды содержат полный спектр неорганических соединений, взвешенные частицы, микроорганизмы, бактерии и вирусы, органические вещества. Воды из различных открытых источников отличаются качественным и количественным составом, температурой, и, к тому же, они практически не защищены от попадания в них антропогенных загрязнений.

Артезианские скважины лишены этого недостатка и вода в них слабоминерализована. Кроме того, водозаборные (ВЗУ) и водоподготовительные узлы возможно разместить вблизи потребителей.

Основные загрязняющие вещества, которые присутствуют в артезианских водах: растворимые формы железа (1-10 мг/л до 20 мг/л) и марганца (0,1-0,5 мг/л до 2 мг/л). Согласно нормам СанПиН 2.1.4.1074-01 «Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабже-

ния. Контроль качества» допустимое содержание общего железа и марганца 0,3 мг/л и 0,1 мг/л соответственно [1].

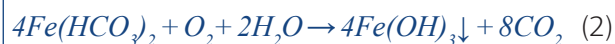
Перед авторами проекта была поставлена комплексная задача по разработке технологической схемы подготовки воды из артезианской скважины (глубиной более 110 м) для хозяйственно - питьевых нужд. Скважина расположена в Московской области, г. Котельники, водозабор осуществляется из подольско-мячковского водоносного горизонта.

Помимо превышения по железу и марганцу, качество данной воды не отвечает требованиям СанПиН 2.1.4.1074-01 по следующим показателям: жесткость общая (10-13 мг-экв/л), запах при 20°C (4 балла), мутность (>100 ЕМФ), сероводород (до 0,12 мг/л), наблюдается периодическое повышенное содержание аммония (до 2,4 мг/л).

Предлагаемые решения

В основе большинства методов очистки воды от железа и марганца используется окисление их двухвалентных форм до нерастворимых (Fe^{3+} и Mn^{+3} , Mn^{+4}) с дальнейшей фильтрацией выпавших осадков [2].

В артезианских водах железо и марганец регулярно встречаются в виде растворенных гидрокарбонатов. Процессы изменения форм этих соединений, происходящие в установках водоочистки, описываются следующими химическими реакциями:



В качестве окислителей используют кислород воздуха, гипохлорит натрия, озон, диоксид хлора и пр. Скорость окисления этих металлов (железо, марганец) зависит от величины *pH* среды и типа реагента [2,3].

Распространенная технология удаления марганца и железа из артезианских источников базируется на применении каталитических загрузок (*Manganese Green Sand, Birm*, дробленый пиролюзит), через которые пропускают воду, предварительно обработанную окислителем. Регенерация фильтров осуществляется при помощи обратной промывки. Ее производят обратным током очищенной воды, иногда водо-воздушной смесью для экономии промывной воды [4].

Отношение объема воды, израсходованного на промывку фильтра, к объему очищенной воды – расход на собственные нужды, является важным параметром, характеризующим технико-экономическую эффективность фильтровального оборудования. Этот параметр порой может достигать 40% в зависимости от качества исходной воды и структуры образующихся коллоидов железа и марганца. Грязеемкость фильтрующих загрузок, от которой сильно зависит расход воды на собственные нужды, может резко снижаться при образовании высокодисперсных коллоидов, стабилизированных присутствием природных органических соединений. Часто наблюдается потеря каталитической активности загрузки из-за загрязнения ее органическими соединениями, коллоидной серой (продуктом окисления сероводорода), развитием анаэробных микроорганизмов

[5]. В таких случаях пропущенный через фильтр объем воды до проскока задерживаемых компонентов является непостоянным во времени. Часто наблюдаются срывы накопленного осадка из-за пуска и остановки фильтрации, качество воды на выходе из фильтров в этот момент может быть многократно хуже, чем в исходной воде.

Предварительное тестирование пилотной установки на данном объекте с использованием фильтра с загрузкой *Manganese Green Sand* показало, что фильтроцикл при скорости фильтрации 10 м/ч составил около 3 часов до проскока марганца, а объем воды на собственные нужды составил 29,6%. Содержание железа и марганца на входе в фильтр составляло 10,6 мг/л и 0,83 мг/л соответственно.

Альтернативным способом удаления коллоидов железа и марганца является процесс ультрафильтрации (УФ). Ультрафильтрационные мембраны имеют размер пор от 0,01 до 0,05 мкм и эффективно задерживают не только тонкодисперсные и коллоидные примеси, но и высокомолекулярные вещества, водоросли и бактерии, при этом не происходит изменение солевого состава воды [6].

Среди основных достоинств и преимуществ ультрафильтрации, по нашему опыту, можно выделить следующие:

- стабильное качество очищенной воды – ультрафильтрационные мембраны обеспечивают более тонкую очистку воды от взвешенных и коллоидных веществ, чем скорые фильтры, и, вместе с тем, позволяют обрабатывать воду с высокой мутностью без ухудшения качества фильтрата;
- высокая степень обеззараживания воды – применение ультрафильтрации гарантирует снижение микробиологической обсемененности воды более чем в сто тысяч раз по сравнению с традиционной технологией (результаты бактериологического посева представлены на рисунке 2). Ультрафильтрационные мембраны задерживают 99,99998% микроорганизмов кишечной палочки (тестирование мембран производилось в ФИЦ ИНМИ им. С.Н. Виноградского РАН);
- снижение эксплуатационных затрат – процесс ультрафильтрации происходит при относительно небольшом перепаде давлений ($\Delta p \leq 1$ ат) по сравнению с насыпными фильтрами ($\Delta p \approx 2-3$ ат);

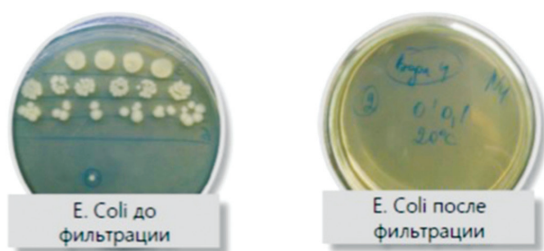


Рисунок 1
Результаты культивирования колоний микроорганизмов кишечной палочки (лат. E.Coli) на чашках Петри.

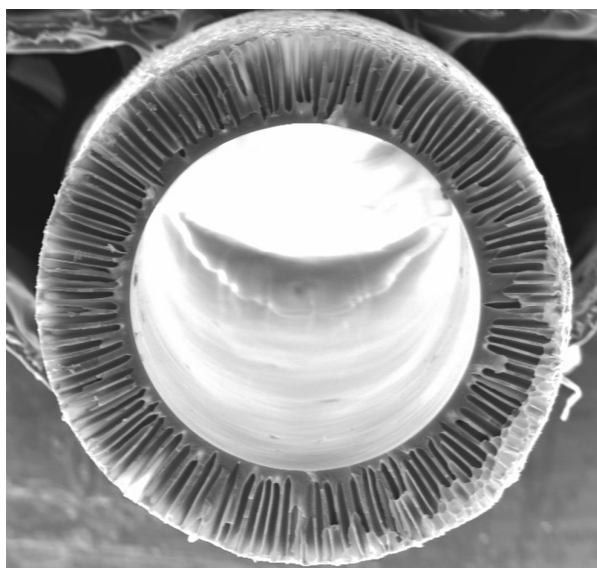


Рисунок 2
Поперечное сечение волокна. Внутренний диаметр капилляра: 1мм.

- экологическая безопасность – применение УФ позволяет приблизиться к технологии нулевого сброса (*Zero Liquid Discharge, ZLD*). Промывные стоки ультрафильтрации содержат хорошо агрегированные, оседающие хлопья, которые быстро отстаиваются, хорошо флотируются и могут быть отделены от промывной воды, которая может

быть возвращена на вход системы. Отходы представляют собой влажный кек, соответствующий IV классу опасности (безопасные);

- простота управления – установки УФ могут работать в полностью автоматизированном режиме;
- использование мембран российского производства – впервые в России с помощью наших специалистов (кафедра мембранной технологии РХТУ им. Д.И. Менделеева) в рамках программы по импортозамещению на предприятии ООО «Текон МТ» освоен выпуск промышленных ультрафильтрационных мембран и модулей на их основе. Были проведены работы по всему циклу производства, начиная от технологии формования полых волокон и до изготовления готового модуля.

Характеристики УФ мембран производства ООО «Текон МТ» представлены в таблице 1.

Для подготовки воды и подачи ее населению нами выбрана технологическая схема, содержащая следующие стадии: окисления железа и марганца – фильтрации с использованием дисковых фильтров – ультрафильтрации – обратного осмоса.

Для снижения содержания солей жесткости и ионов аммония вода после УФ подается на стадию обратного осмоса (ОО). После стадии ОО вода разделяется на два потока – пермеат (обессоленная вода) и концентрат (соли, сконцентрированные в 4 раза по сравнению с исходной водой).

Процесс ОО характеризуется высокой селективностью (более 98%) по солям, поэтому на эту стадию подается только часть потока воды после

Основные характеристики ультрафильтрационных мембран

Таблица 1

Размер пор	20 нм
Отсечка	100 кДа
Удельная производительность	40-160 л/(м ² ·ч)
Интенсивность обратной промывки	120-200 л/(м ² ·ч)
Тип фильтрования	Изнутри-наружу

УФ. Остальная часть потока УФ смешивается с пермеатом ОО для корректировки минерального состава воды, после чего подготовленная таким образом вода подается потребителям.

Технологические параметры станции водоподготовки:

Температура исходной воды 9-11°C

Стадия ультрафильтрации:

- Производительность установки – 2 блока по 70 м³/ч.
- Рабочее давление (избыточное) – 0,3 -0,7 ати.
- Режим фильтрации – тупиковый.
- Рабочий цикл: фильтрация (60 минут) – обратная промывка (60 секунд) – химически усиленная обратная промывка (каждые 2-е суток до 2-х часов) – СІР-мойка (химическая мойка «на месте», раз в 2-4 месяца).
- Расход воды на обратную промывку – 7,2%.

Стадия обратного осмоса:

- Производительность по очищенной воде – 54 м³/ч (два блока по 27 м³/ч).
- Рабочее давление 12-13 бар.
- Доля отбора пермеата 77%.

Качество очищенной воды, поступающей потребителям, полностью соответствует СанПиН 2.1.4.1074-01 (табл. 2).

Заключение

Особенностью данного проекта является то, что он является первым из крупных проектов ультрафильтрации в России, успешно эксплуатируемым на артезианской воде с высоким содержанием железа и марганца. Проект выполнен на первых отечественных полуволоконных мембранах ультрафильтрации (рис. 3). Несколько неудачных проектов на импортных мембранах на аналогичных артезианских скважинах были выполнены российскими и иностранными компаниями в период 2006-2016 гг.

Все виды работ: от проекта и до пуска станции выполнены отечественными компаниями (ООО «7 Тех» и ООО «Группа 7», входящими в ГК «7 Технологий»). Станция управляется через удаленный доступ с использованием современного ПЛК Unitronics UniStream. В обязанности оператора входит еженедельная загрузка реагентов в баки приготовления растворов и ведение технологического журнала параметров и учета реагентов. Дальнейшая работа станции, включая перекачку реагентов в баки-мерники, происходит автоматически. На станции применены энергосберегающие технологии частотного управления артезианскими и технологическими насосами. Благодаря детальнейшему 3D-моделированию комплекс технологического водоочистного оборудования компактно, но с соблюдением норм

Изменения состава воды по стадиям процесса очистки; требования СанПиН 2.1.4.1074-01

Таблица 2

Показатель	Ед. изм.	Исходная вода	Вода после стадии УФ	Вода потребителям (УФ+ОО)	СанПиН 2.1.4.1074-01, не более
Железо	мг/л	10-11	0,02-0,05	0,01-0,05	0,3
Мутность	ЕМФ	>100	Менее 0,05	0	2,6
Марганец	мг/л	0,55-0,7	0,05-0,10	<0,06	0,1
Общая жесткость	мг-экв/л	10-13,4	–	5-7	7
Сероводород	мг/л	0,05-0,12	Не обнаруж.	Не обнаруж.	0,03
Аммоний	мг/л	до 2,4	До 1,6	До 0,8	2,0

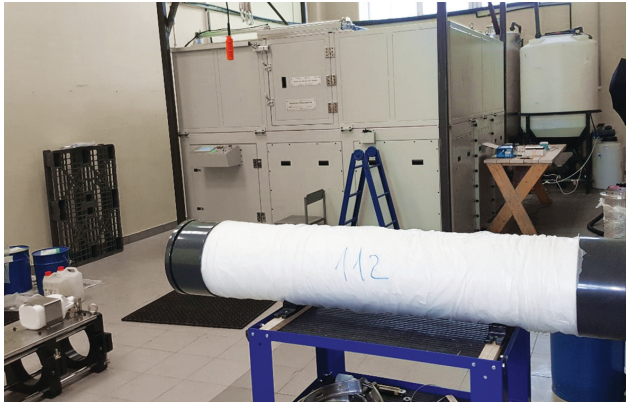


Рисунок 3

Производство ультрафильтрационного волокна и модулей на предприятии ООО «Текон МТ».



Рисунок 4

Установка ультрафильтрации.



Рисунок 5

Установка обратного осмоса.

по эргономике, размещен на площади 130 м² (рис. 4, 5). Удельные затраты электроэнергии на очистку воды, включая подъем воды из артезианской скважины, составляют 0,85 кВт·ч на 1 м³ очищенной воды; суммарное потребление всех реагентов по сухому веществу составляет 13,5 г на 1 м³ очищенной воды; суммарный расход воды

на собственные нужды составил около 20% с учетом обезжелезивания, деманганации и умягчения воды.

Авторы выражают глубокое признание руководству ОАО «Белая Дача Инжиниринг» за доверие и помощь в реализации данного объекта.

Литература:

1. СанПиН 2.1.4.1074-01 Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества.
2. Фрог Б.Н., Левченко А.П. Водоподготовка / Учебное пособие для вузов. – М.: МГУ, 1996. – 680 с.
3. Кулаков В.В., Сошников Е.В., Чайковский Г.П. Обезжелезивание и деманганация подземных вод / Учебное пособие. – Хабаровск: ДГУПС, 1998. – 100 с.
4. СНиП 2.04.02-84 Водоснабжение. Наружные сети и сооружения
5. Кульский Л.А., Строкач П.П. Технология очистки природных вод / Учебник для студентов ВУЗов. 2-е изд., перераб. и доп. – К.: Вища школа, 1986. – 352 с.
6. Дытнерский Ю.И. Баромембранные процессы. Теория и расчет / Монография серии «Процессы и аппараты химической и нефтехимической технологии» / – М.: Химия, 1986., – 272 с.