

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

АРХИТЕКТУРНО-СТРОИТЕЛЬНЫЙ ИНСТИТУТ

(наименование института полностью)

Кафедра «Теплогазоснабжение, вентиляция, водоснабжение и водоотведение»

(наименование кафедры)

08.04.01 Строительство

(код и наименование направления подготовки)

Водоснабжение городов и промышленных предприятий

(направленность (профиль))

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

на тему «Обоснование использования мембранных технологий для
очистки природной воды»

Студент

А.О.Меркурьева

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Научный

В.А. Селезнев

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

руководитель

Руководитель программы

к.т.н., доцент В.М. Филенков

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

(личная подпись)

« _____ » _____ 20 _____ г.

Допустить к защите

И.о. заведующего кафедрой

к.т.н., доцент В.М. Филенков

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

(личная
подпись)

« _____ » _____ 20 _____ г.

Тольятти 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
Глава 1 ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕМБРАННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ В ВОДОПОДГОТОВКЕ ИЗ ПОВЕРХНОСТНЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	6
1.1 Альтернативные методы обработки природной воды	6
1.2 История и сферы применения мембранных технологий. Перспективы использования мембранных технологий	11
1.3 Основные принципы и технологические особенности мембранной водоподготовки	17
1.4 Структура пористость и материал мембран	23
1.5 Типы мембранных элементов	28
1.6 Классификация мембранных установок	33
Глава 2 ОЦЕНКА СОСТОЯНИЯ КАЧЕСТВА ВОДЫ И АНАЛИЗ ТЕХНОЛОГИИ ПОДГОТОВКИ ВОДЫ	36
2.1 Качество воды Куйбышевского водохранилища.....	36
2.2 Анализ технологий водоподготовки	46
2.3 Анализ качества воды в трубопроводах	54
2.4 Анализ преимущества использования мембранных технологий при подготовке питьевой воды из поверхностных источников	59
2.5 Забивание и обратная промывка мембран.....	62
2.6 Анализ рынка мембран в водоподготовке.....	68
2.7 Выводы по главе 2.....	70
Глава 3 РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ПРИМЕНЕНИЮ МЕМБРАННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ДЛЯ ОЧИСТКИ ПРИРОДНОЙ ВОДЫ В АВТОЗАВОДСКОМ РАЙОНЕ.....	72
3.1 Обоснование необходимости использования мембранных технологий для очистки природной воды	72
3.2 Изменение технологической схемы очистки воды.....	76
3.3 Расчет установок обратного осмоса и нанофильтрации	82
3.4 Выводы по главе 3.....	85
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	87
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ	89

ВВЕДЕНИЕ

Проблема качества питьевой воды привлекает к себе внимание не только исследователей различных областей науки и специалистов водоподготовки, но и потребителей. Централизованное хозяйственно-питьевое водоснабжение Автозаводского района г.Тольятти обеспечивается из поверхностного водоисточника Куйбышевского водохранилища р.Волги. Для очистки природной воды, используемой для хозяйственно – питьевых целей населения и производственных нужд некоторых отраслей промышленности широко применяются традиционные методы водоподготовки. Однако, в связи с ухудшением качества природных вод, связанных с антропогенным воздействием на водоисточник и повышением требований к воде, традиционные методы очистки воды во многих случаях не могут обеспечить получение воды необходимого качества, соответствующего СанПиН «Питьевая вода», а сложные технологические схемы удорожают и усложняют эксплуатацию сооружений.

Проблема может быть решена использованием мембранных технологий. Поэтому исследования, направленные на определение эффективности в области использования мембранных технологий в питьевом водоснабжении неоспоримо представляют большую научную и практическую ценность.

Диссертационная работа выполнена на кафедре Теплогазоснабжение, вентиляция, водоснабжение и водоотведение в Тольяттинском Государственном Университете в период с 2016-2018 гг.

Целью настоящей работы стала разработка технологической схемы водоподготовки поверхностных источников водоснабжения с использованием мембранных технологий и обоснование применения мембран.

Для достижения указанной цели выделены задачи исследований:

1. Анализ и сравнение методов мембранной обработки природной воды.

2. Оценка состояния качества воды в поверхностном источнике и в системе водоснабжения.

3. Выбор и обоснование технологической схемы водоподготовки для поверхностных водных объектов

4. Разработка и обоснование технологических решений с применением мембранных технологий для повышения эффективности очистки воды.

Научная новизна заключается:

- в выполнении анализа существующих методов очистки воды, а также состояния и проблем холодного водоснабжения;
- в описании применения метода нанофльтрационной обработки воды и оценка его эффективности;
- в разработке рекомендаций по применению мембранного метода нанофльтрационной очистки воды для хозяйственно-питьевого водоснабжения;
- в предложенной собственной технологической схеме обработки воды.

Практическая значимость заключается:

В оценке эффективности нанофльтрации при обработке поверхностных источников водоснабжения.

На защиту выносятся:

- результаты анализа существующих методов обработки природной воды;
- результаты анализа состояния и проблем водоснабжения Автозаводского района г.о. Тольятти;
- описание применения мембранных технологий в водоподготовке Автозаводского района г.о. Тольятти и оценка эффективности;
- рекомендации по применению мембранной технологии.

Апробация работы. Результаты и основные положения работы были доложены на следующих конференциях:

XV международная научно-практическая конференция «Природноресурсный потенциал, экология и устойчивое развитие регионов России» (г. Пенза, 2017)

Научно-практическая конференция «Студенческие дни науки в ТГУ» (г.Тольятти, 2017)

Публикации:

По теме диссертации опубликовано 2 статьи.

Структура диссертации:

Диссертация включает в себя: введение, три главы, заключение, библиография из 49 наименований. Объем диссертации составляет 94 страниц машинописного текста, включая 12 таблиц, 23 рисунка.

Глава 1 ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕМБРАННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ В ВОДОПОДГОТОВКЕ ИЗ ПОВЕРХНОСТНЫХ ИСТОЧНИКОВ

1.1 Альтернативные методы обработки природной воды

В практике водоснабжения известны различные методы водоподготовки. Способы очистки воды можно условно разделить на две группы. К первой группе относится очистка без использования фильтров, ко второй группе – очистка с использованием фильтров. К очистке воды без использования фильтров относятся кипячение, отстаивание и вымораживание.

В данной диссертации разберем стандартные методы и относительно новые методы обработки воды.

Очистка воды с использованием фильтров. Способы очистки воды с использованием фильтров существуют самые разнообразные и применяются в зависимости от хозяйственных возможностей и качественной характеристики источника питьевой воды.

«К ним относятся: методы осаждения, осветление воды, озонирование, химические реагенты для окисления, адсорбция, обезжелезивание и обеззараживание воды, умягчение, обессоливание, кондиционирование, удаление органических загрязнений и нитратов, дехлорирование, дегазация (удаление растворённых газов из воды), аэрация (насыщение воды кислородом) и дезактивация» [48] (очистка воды от радиоактивных изотопов – применяется с конца 1940-х годов, в то время как началось широкое использование атомной энергетики).

Осветление. На этом этапе водоочистки, происходит устранение мутности воды за счет снижения содержания в ней взвешенных примесей.

По способу воздействия на микроорганизмы методы обеззараживания воды подразделяются на: химические (реагентные); физические (безреагентные) и комбинированные.

К химическим способам обеззараживания питьевой воды относят умягчение воды с использованием реагентов гидроксида кальция или карбоната натрия, а также при использовании ионообменных смол; обессоливание; хлорирование; адсорбция при помощи активированного угля; окисление озоном. Коагуляция – осаждение взвешенных частиц с последующим фильтрованием. Данный способ осветления является одним из наиболее широко применяемых на практике. Заключается очистка воды в том, что в воду добавляются активные коагулянты, такие как: соли аммония, меди, железа. Для удаления щелочных веществ используются коагулянты алюминат натрия и сульфат алюминия. Очистные сооружения Автозаводского района г.Тольятти используют в качестве коагулянта гидрооксихлорид алюминия – коагулянт нового поколения, предназначен для подготовки питьевой воды при обработке поверхностных и подземных вод. Достоинства данного коагулянта заключаются в эффективности при очистке маломутных высокоцветных вод с низкой температурой; в хорошей растворимости в воде; в низком остаточном содержании алюминия в очищенной воде (ниже требований СанПиН); в высокой коагулирующей способности, не зависящей от температуры очищаемой воды; щелочность воды практически не изменяется. Также гидрооксихлорид алюминия имеет дезинфицирующие свойства, допускает снижение дозы хлорирующего реагента и обладает полимерными свойствами, позволяющими в ряде случаев отказаться от использования флокулянтов. При коагулировании вредные взвешенные вещества выпадают в осадок, после чего удаляются из воды.

К физическим относятся: решечение – удаление из воды крупного мусора; аэрирование – удаление из воды диоксида углерода, сероводорода и летучих масел, которые могут придавать воде какой-либо вкус или запах. При аэрировании также происходит окисление растворимых в воде ионов железа и марганца; флокуляция – размешивание воды, при котором мелкие частицы соединяются в более крупные и быстро оседают на дно;

седиментация – удаление взвешенных в воде частиц после флокуляции; обеззараживание ультрафиолетовыми лучами, ультразвуком.

Детально рассмотрим способы обеззараживания, целью которых является подавление жизнедеятельности содержащихся в воде болезнетворных микробов. Разберемся в чем их достоинства и недостатки.

Ультрафиолетовая обработка. Ультрафиолетовое излучение – это электромагнитное излучение, длина волн, которого находится в пределах от 10 до 400 нм. Метод ультрафиолетового обеззараживания известен с 1910 года. В этот период во Франции и Германии были построены первые станции для обработки артезианской воды.

Ультрафиолетовое обеззараживание питьевой воды получило наибольшее распространение в группе физических способов обеззараживания питьевой воды. Обусловлено это действием бактерицидных свойств на структуру молекул. Ультрафиолетовые лучи уничтожают вирусы и бактерии и при этом не изменяют органолептических свойств воды.

Ультрафиолетовая установка представляет собой металлический корпус, внутри которого находится бактерицидная лампа, помещенная в кварцевую трубку. Вода обеззараживается ультрафиолетом, омывая кварцевую трубку.

При использовании очистки воды ультрафиолетом происходит ее обеззараживание, дезинфекция и смягчение. На водоочистных сооружениях уничтожают биогенные вещества, имеющиеся в воде, с помощью волны. Вода не изменяет своих физических и химических показателей даже при воздействии высоких доз излучения. В процессе очищения воды ультрафиолетовыми лучами происходит негативное воздействие на ДНК вредоносных бактерий, и таким образом прекращается их способность к жизнедеятельности и воспроизведению. Более того, с помощью ультрафиолета одновременно происходит очистка воды от элементов железа. Вода, подающаяся на установку соответствует следующим требованиям общего содержания железа не более 0,3 мг/л, мутности – не

более 2 мг/л по каолину, цветности – не более 35 град, содержания марганца – 0,1 мг/л и содержания сероводорода – не более 0,05 мг/л;

Ультрафиолетовое обеззараживание является актуальным в связи с тем, что в данной технологии не используются реагенты и это не приводит к образованию в процессе обеззараживания токсичных соединений. Однако, этот метод является более дорогостоящим, чем хлорирование и требует больших капитальных вложений.

Озонирование. Впервые процессы озонирования для очистки питьевой воды появились во Франции, в 1916г. действовало 26 озонаторных установок. Доза озона зависит от назначения озонированной воды. Продолжительность контакта обеззараживаемой воды с озоном – 8–12 мин.

Дозу озона принимают после предварительного коагулирования и осветления для обеззараживания в фильтрованную воду: 1–3 мг/л, для подземной воды – 0,75–1 мг/л;

Доза озона для обесцвечивания и обеззараживания загрязненной воды может достигать до 5 мг/л.

Озонирование позволяет достигнуть обесцвечивания воды, окисления в ней железа и марганца, устранения привкуса, запаха. Озон наиболее эффективно работает в условиях повышенной бактериальной загрязненности водоисточника, а так же при присутствии в нем различных микроорганизмов и вирусов, невосприимчивых к обработке хлорированием. Механизм действия озона на бактерии полностью пока еще не выяснен.

Быстродействие озона гораздо эффективнее активного хлора – примерно в 15–20 раз; при соизмеримых дозах. При этом озон является гораздо более сильным окислителем и на споровые бактерии действует разрушающе в 300–600 раз сильнее хлора [7], но бактерицидное действие озона непродолжительно во времени и, вступая в реакцию с фенолом, озон становится многократно токсичнее хлорфенольных соединений.

Озон является нестойким соединением, быстро разлагается в воде, и это объясняет его ограниченное применение для заключительной

дезинфекции только в небольших городах и более широкое использование на промежуточных этапах очистки воды. Механизм обеззараживания воды озоном основан на его способности дезактивировать сложные органические вещества белковой природы, содержащиеся в животных и растительных организмах. При озонировании, одновременно с обеззараживанием происходит обесцвечивание воды, а также ее дезодорация. Озон не обладает привкусами и запахами, и после обработки превращается обратно в кислород.

Озонирование является дорогостоящим и используется в районах, где качество воды лучше, чем в Куйбышевском водохранилище, и использовать его в Тольятти не имеет смысла.

Хлорирование. Данный метод обеззараживания воды является наиболее распространенным из химических методов. Какие факторы влияют на это: высокая эффективность, простота используемого технологического оборудования, относительная простота обслуживания и применяемый реагент имеет не высокую стоимость.

На водоочистных сооружениях уничтожают в результате окисления бактерии и вирусы, имеющиеся в воде, с помощью хлорной извести, хлора и его производных. В каждой из рассмотренных схем используется хлор. В мире более 90% водопроводных станций обеззараживают и обесцвечивают воду хлором, при этом расходуя до 2 млн тонн этого жидкого реагента в год. После процесса хлорирования в воде присутствует остаточный хлор, хотя основной объем хлора улетучивается. Широкому распространению хлора в технологиях водоподготовки способствовала его эффективность при обеззараживании природных вод и способность консервировать уже очищенную воду длительное время. Кроме того, предварительное хлорирование воды позволяет снизить цветность воды, устранить ее запах и привкус, уменьшить расход коагулянтов, а также поддерживать удовлетворительное санитарное состояние очистных сооружений станций водоподготовки. Хлор обладает сильным токсическим и раздражающим

действием. Оказывает раздражающее воздействие на глаза и органы дыхания. При вдыхании вызывает судорожный, мучительный кашель. В тяжелых случаях происходит спазм голосовых связок, отек легких. Оказывает сковывающее воздействие на центральную нервную систему. На данный момент хлорирование является дешевым и наиболее проверенным методом обеззараживания воды. В ближайшие 20 лет большинство станций водоподготовки будут продолжать использовать хлорирование воды, однако, этот метод постепенно будет замещаться альтернативными методами – озонированием и ультрафиолетом. Но хлор используется не во всех странах, так например, в Париже и Токио вода обрабатывается озоном, пропускается через песчаные фильтры, а затем ещё раз озонируется и очищается с помощью фильтров с активированным углем.

Альтернативные методы обеззараживания воды, связанные, например, с использованием металлов, являются очень дорогими для использования.

1.2 История и сферы применения мембранных технологий. Перспективы использования мембранных технологий

Особый интерес в водоподготовке проявляется к мембранным технологиям, которые имеют большие преимущества по сравнению с традиционными, такие как: качество очищенной воды, меньшие габариты и ресурсоемкость оборудования, отсутствие реагентов. Систематические исследования мембранных явлений проводятся учеными с 18 века. Жан-Антуан Нолле впервые наблюдал явление и придумал ему название – «осмос», чтобы описать проникновение воды через мембрану в 1748 году. Осмос — процесс односторонней диффузии через полупроницаемую мембрану молекул растворителя в сторону большей концентрации растворенного вещества из объема с меньшей концентрацией растворенного вещества.

Обратный осмос — это процесс обратного для осмоса направления, в котором с помощью давления принуждают растворитель проходить через

проницаемую перегородку (мембрану) из более концентрированного раствора в менее концентрированный.



Рисунок 1.1 – Жан-Антуан Нолле (1700-1770)

В конце 19 и в начале 20 века мембраны не имели промышленного характера использования, и использовались в качестве лабораторных инструментов для разработки физико-химических теорий. Например, измерения осмотического давления раствора, выполненные с помощью мембран Морица Траубе и Вильгельма Пфедфера были использованы Вант-Гоффом в 1887 году, чтобы разработать закон. Примерно в то же время понятие полупроницаемые мембраны было использовано Максвеллом в развитии кинетической теории газов.

К середине 1920-х годов ультрафильтрационные и микрофильтрационные мембраны из нитроцеллюлозы были доступны для лабораторного использования. Хотя такие мембраны широко использовались в лабораторных исследованиях, промышленное применение отсутствовало до 1960-х годов.

К началу 1930-х годов микропористые мембраны стали доступны в продаже. В течение следующих 20 лет, технология мембраны микрофильтрации была расширена полимерам, в частности ацетат целлюлозы. Мембраны нашли свои первые значимые применения в испытаниях питьевой воды в конце Второй мировой войны. Питьевая вода

была плохого качества и срочно были необходимы фильтры для проверки воды на безопасность. Научно-исследовательские работы по разработке этих фильтров, спонсируемых армией США, впоследствии были использованы первым крупнейшим в США производителем микрофильтрационных мембран Корпорацией «Миллипор».

Мембраны имели проблемы: они были не надежны, медленны и слишком дороги. Решения каждой из этих проблем разрабатывались в течение 30 лет и в настоящее время процессы мембранного разделения обычное дело.

Всплеск интереса к процессам разделения мембран, который начался в конце 1960-е годы был продиктован двумя разработками: во-первых, способностью производить высокий поток и во-вторых, способность к формированию мембран в компактные, высокоэффективные, экономичные мембранные модули. Эти прорывы в мембранной технологии произошли в 1960-х годах в начале 1970-х годов, в рамках развития обратного осмоса и ультрафильтрации. Основопологающим открытием, которое преобразовало отделение мембраны из лаборатории до промышленного развития, в начале 1960-х в 1963 году, стал процесс Лоэба– Соурираджана для изготовления мембраны обратного осмоса. Эти мембраны состояли из ультратонкой проницаемой пленки. Работа Лоэба и Соурираджана была одним из основных факторов развития ультрафильтрации и микрофильтрации. Их цель была произвести мембраны обратного осмоса высокого давления, но другие, в частности Майклс на Амиконе, поняли общую применимость техники. Они получили ультрафильтрационные мембраны из природных полимеров, таких как, ацетат целлюлоза и синтетических полимеров: полиакрилонитрил, полисульфон и ароматические полиамиды. До сих пор эти материалы широко используются для изготовления ультрафильтрационных мембран. В 1969 году Абкор (ныне подразделение компании Кох промышленность) установлена первая коммерчески успешная промышленная система ультрафильтрации, оборудованная трубчатыми мембранными модулями.

В период с 1960 по 1980 годы произошло значительное изменение статуса мембранной технологии. Основываясь на технике Лоэба и Соурирадждана, были разработаны и другие процессы образования мембраны, включая межфазную полимеризацию и нанесение покрытий. Используя эти процессы, мембраны с пропускающими порами 0,1 мкм и менее, в настоящее время производится целым рядом компаний.

Первая обратноосмотическая мембрана была получена в НИИ ВОДГЕО Ф. Н. Карелиным. Однако в то время созданный межотраслевой научно-технический комплекс «Мембраны» разделил специалистов на три группы разработчиков самих мембран, аппаратов и технологических схем. Но зарубежный опыт показал, что для успешного развития мембранной науки необходимо объединение всех составляющих мембранной технологии. Технологи должны представлять себе работу мембран при взаимодействии с водой (гидролиз, осадкообразование) и задавать требуемые свойства мембран.

Мембранные технологии в силу широкого ассортимента продукции и диапазона характеристик нашли применение при решении многих задач очистки и фильтрации. Области применения мембран представлены на рисунке 1.2:

Очистка воды:

- Бытовая и промышленная водоподготовка (в т.ч. обессоливание, технологические процессы в энергетике), водоотведение (очистка сточных вод) – 37%

- воды, содержащие нефтепродукты – 17%

- медицина (получение чистой воды) – 9%

- пищевая промышленность (получение бутилированной воды) – 14%

Очистка смеси:

- химическая промышленность – 11%

- разделение газовых смесей – 12%.



Рисунок 1.2 – Диаграмма области применения мембран

Перспективы при использовании мембран имеются в регионах с низким качеством воды на всем протяжении р.Волга.

Суть мембранной технологии перенос воды через полупроницаемую пленку под действием давления. При этом в зависимости от размера пор в пленке, через нее может проходить вода, микрочастицы и органические и неорганические соединения. Исследования, направленные на определение эффективности в области использования мембранных технологий в питьевом водоснабжении неоспоримо представляют большую научную и практическую ценность. Так недостаточная изученность мембранных методов очистки воды, незначительный практический опыт их применения, разнообразие состава и качества природных вод тормозят их внедрение в область очистки природных вод.

Тенденции развития и совершенствования мембран движутся в следующих направлениях:

- повышение срока службы мембран;

- снижение стоимости мембран;
- создание мембран, стойких к температуре, механическому и химическому воздействию на основе целлюлозы, керамики, серебра и композитных материалов;
- создание мембран для работы в биореакторах низкой степени загрязнения;
- создание мембран, предназначенных для работы в различных диапазонах давления.

Конференции, посвященные очистке воды, не обходятся без докладов по мембранным технологиям: обратному осмосу и ультрафильтрации. В настоящее время в мире порядка 90% всех проектов в области очистки воды осуществляется с применением мембранных технологий, которые стремительно развиваются и совершенствуются.

В 2010 г. в Норвегии (Трондхейме) проводилась научно-практическая конференция Европейской ассоциации опреснения (EDS) «Мембраны в подготовке питьевой и технической воды». Это был крупнейший форум в Европе как по числу рассматриваемых проблем, так и по количеству участников. Вопросам эксплуатации, замены мембран, сравнения эффективности различных мембранных аппаратов был посвящен целый ряд сессий. Обсуждались также вопросы загрязнения мембран, оптимизации работы мембранных биореакторов за счет минимизации осадкообразования.

В настоящее время намечаются новые тенденции в развитии мембранных технологий. Предметом фундаментальных исследований становится разработка мембран из неорганических материалов, например из керамики, полученных химическим путем. Работы по преобразованию поверхности полимерных мембран также очень перспективны. Однако, в настоящее время направление по модификации поверхностных свойств мембран пока не имеет практического применения. В настоящее время не исследован и не оценен опыт их эксплуатации, не выявлена стабильность их свойств.

1.3 Основные принципы и технологические особенности мембранной водоподготовки

Мембранные технологии в настоящее время являются наиболее перспективными в различных областях народного хозяйства. Наибольшее применение они находят в технологических процессах промышленного производства различного назначения.

Создание плотных полимерных мембран привело к развитию новых технологий разделения веществ, таких как газоразделение, мембранная дистилляция, первапорация.

Современные мембранные технологии, применяемые для водоснабжения и водоотведения, включают: микрофильтрацию, ультрафильтрацию, нанофильтрацию и обратный осмос (гиперфильтрацию). Мембраны этих видов отличаются размером пор мембран и размером задерживаемых примесей соответственно. Чем крупнее поры, образованные в мембране, тем ближе процесс фильтрации через мембрану по физическому смыслу к механическому фильтрованию. Основное применение методов: микрофильтрация для удаления взвесей, ультрафильтрация – для удаления коллоидов и бактерий, нанофильтрация – для резкого снижения количества растворенной органики и, обратный осмос – для удаления присутствующих в обрабатываемой воде органических и неорганических компонентов.

При мембранном фильтровании вода под соответствующим давлением продавливается сквозь полупроницаемую перегородку. В процессе мембранного фильтрования при различных размерах отверстий в перегородке, сквозь нее могут проходить вода, растворенные неорганические (одно- и многовалентные ионы) и органические соединения, микрочастицы. Размер пор варьируется в пределах от 0,0001 до 1 мкм. Рабочее давление в пределах от >2 до 70 бар.

Мембраны обессоливания и осветления обычно пропускают воду в режиме фильтрации под действием градиента давления. Часто их называют

фильтрационными или пермоселективными (с селективной проницаемостью). Классификация таких мембран от обратного осмоса до микрофильтрации представлена на рисунке 1.3.



Рисунок 1.3 – Классификация мембран по размерам пор, по размерам задерживаемых ими частиц или растворенных форм

Мембраны обессоливания, задачей которых является задерживание ионов или растворенных органических веществ, не имеют пор. Вода проходит через мембрану, путем диффузии внутри структуры полимера, который в данном случае хорошо взаимодействует с водой. Мембраны обессоливания, в свою очередь, подразделяются на мембраны обратного осмоса и мембраны нанофильтрации. Данные мембраны используются для снижения жесткости, щелочности и солесодержания.

— мембраны обратного осмоса — асимметричные или композитные мембраны с плотной пленкой, имеющие поры размерами от 0,0001 до 0,001 мкм, пропускающие воду и идеально задерживающие все соли. Рабочее давление мембран обратного осмоса находится в пределах от 12 до 70 бар.

Проход соли мембран обратного осмоса составляет:

- 0,3-5 % для одновалентных ионов;
- 0,05-1 % для двухвалентных ионов.

Метод обратного осмоса возник в 1953 году. Рейд и Бретон (США) открыли полупроницаемые свойства ацетилцеллюлозных мембран. Технология производства полупроницаемых мембран была усовершенствована Маникяном (США). Он разработал способ промышленного изготовления мембран из природных полимеров: из раствора ацетил целлюлозы в ацетоне и формамиде. В дальнейшем были изготовлены мембраны из синтетических полимеров, которые можно было хранить в сухом виде, а также композитные мембраны. Качество мембран постепенно совершенствуется, ассортимент расширяется.

Обратный осмос является процессом разделения водных растворов путем их фильтрования через полупроницаемые мембраны под действием давления, превышающего осмотическое. На рисунке 1.4. ниже показано, как раствор, под действием приложенного на него давления, переносится через мембрану и концентрируется.

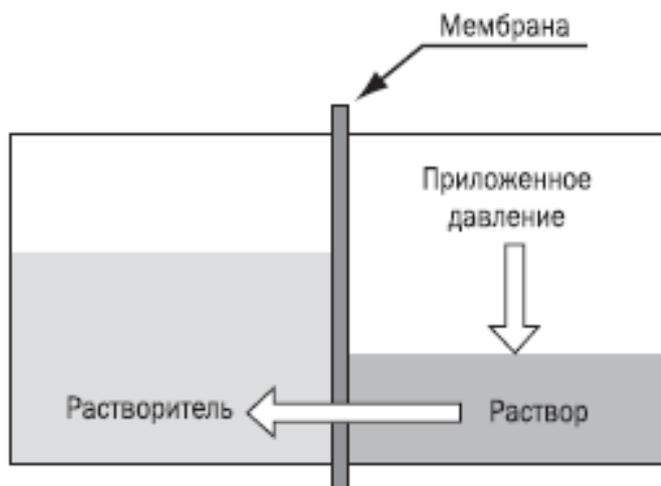


Рисунок 1.4 – Процесс обратного осмоса

Этот метод имеет существенные преимущества перед другими способами опреснения: меньшие энергозатраты, простота в изготовлении, монтаже и эксплуатации установок, их малые габариты и т.д. Применяется для обессоливания вод с солесодержанием до 40 г/л, причем область применения постоянно расширяется. Установки водоподготовки на основе обратного осмоса с успехом эксплуатируются многочисленными

потребителями. Однако, при этом при подготовке воды питьевого качества иногда приходится сталкиваться с необходимостью дозирования солей, с целью приведения состава воды в соответствие с требованиями действующих нормативов.

— мембраны нанофильтрации — мембраны обратного осмоса, имеющие поры размерами от 0,001 до 0,01 мкм задерживают лишь поливалентные ионы и растворенные органические формы размером свыше нанометра (т. е. с молекулярной массой примерно 300 г/моль), откуда и идет название процесса. Рабочее давление нанофильтрационных мембран варьируется от 3,5 до 20 бар. Проход соли мембран нанофильтрации составляет:

— 10-80 % для одновалентных ионов;

— 1-10 % для двухвалентных ионов.

— пропускание растворенных органических форм, как и на осмотических мембранах.

Основное преимущество мембран нанофильтрации состоит в том, что, допуская повышенное пропускание одновалентных солей (в наибольшей степени ответственных за формирование осмотического давления), они работают при пониженных значениях $\Delta\pi$ -разность осмотических давлений по обе стороны мембраны, т. е. при пониженном энергопотреблении, необходимом:

— для частичного обессоливания с обеспечением необходимого умягчения воды;

— для очистки воды от органических загрязнений, например для обесцвечивания природных вод, удаления предшественников тригалогенметанов и даже большинства пестицидов и т. п.

Нанофильтрация это середина между ультрафильтрацией и обратным осмосом. Эффективна для удаления цветности и общего органического углерода из поверхностных вод, удаления жёсткости или радия из артезианской воды, общего снижения содержания растворенных веществ.

Стариков С.Е в диссертации отмечает «Мембраны осветления имеют поры, видимые в электронный микроскоп. Под действием конвекции вода перемещается внутри пор, увлекая с собой растворенные вещества и частицы, размеры которых меньше размеров пор (ситовый эффект). Мембраны осветления, в свою очередь, подразделяются на мембраны ультрафильтрации и мембраны микрофильтрации» [46].

— мембраны ультрафильтрации (УФ) — асимметричные или композитные мембраны, имеющие поры размерами от 0,01 до 0,1 мкм: они пропускают минеральные соли и органические молекулы и задерживают только макромолекулы. Рабочее давление от 1 до 4,5 бар. Ультрафильтрационные системы применяются для получения питьевой воды из поверхностных источников, а также для очистки производственных сточных вод. УФ-мембрана задерживает взвешенные и органические загрязнения, обуславливающие цветность, микроорганизмы, водоросли, бактерии и вирусы, коллоидные вещества удаляет мутность. Ультрафильтрация заменяет процессы отстаивания и микрофильтрацию. Степень удаления вирусов составляет до 90%. Ультрафильтрация используется как наиболее эффективный метод подготовки воды перед обратным осмосом. Использование ультрафильтрации дает гарантию высокого качества очищенной воды, несмотря на сезонные колебания качества исходной воды. В отличие от обратного осмоса ультрафильтрация не изменяет минеральный состав воды. Ультрафильтрация является альтернативой осветлительным методам водоподготовки и элементом предочистки воды перед ионообменными фильтрами глубокого обессоливания требующие более качественной предварительной очистки по взвешенным и коллоидным примесям. «При нанофильтрации и обратном осмосе требуются относительно высокие рабочие давления, поэтому в отличие от этих мембранных методов, для ультрафильтрации нет необходимости использовать специальные высоконапорные гидравлические системы и

особые напорные корпуса, что позволяет удешевить саму конструкцию установок и снизить ее энергопотребление» [46].

— мембраны микрофльтрации — пористые мембраны, чаще всего однородного или слабоасимметричного типа. Размер пор имеют от 0,1 мкм до 1 мкм. Рабочее давление составляет менее 2 бар. Мембраны микрофльтрации пропускают практически все растворенные формы и задерживают только твердые частицы. Микрофльтрация в качестве эффективного метода грубой очистки давно себя зарекомендовала, данная технология особенно эффективна на начальных стадиях получения питьевой воды.

Микропористые ультрафльтрационные и микрофльтрационные мембраны, используемые для фльтрации твердых частиц из жидкости делятся на две основные категории:

Первая категория – поверхностный или сетчатый фльтр; такие мембраны содержат поверхность поры меньшего размера, чем удаляемые частицы. Частицы проникают, улавливаются и накапливаются на поверхности мембраны. Эти мембраны обычно являются анизотропными, с относительно тонким микропористым поверхностным слоем на более открытой микропористой поддержке.

Вторая категория микропористых мембран – глубинные фльтры, которые захватывают частицы, которые нужно извлечь из толщи мембраны. Некоторые частицы захватываются на малом сужении внутри мембраны, другие адсорбируются по мере того как они проникают в мембрану извилистым путем. Глубинные фльтры, как правило, изотропные, с аналогичной структурой пор по всей мембране.

В таблице ниже приведены некоторые отличительные характеристики мембранных технологий в том числе по удаляемым примесям.

Таблица 1.1 – Характеристики мембранных технологий

Метод	Размер пор, мкм	Рабочее давление, бар	Удаляемые примеси	Химический состав воды
Микрофильтрация	0,1 — 1	Менее 2	Взвешенные вещества, крупные коллоиды, эмульсии, цисты простейших, водоросли	Не изменяется
Ультрафильтрация	0,01 — 0,1	1,0 – 4,5	Взвешенные вещества, коллоиды, цисты простейших, водоросли, бактерии, вирусы, высокомолекулярные органические вещества	Практически не изменяется
Нанофильтрация	0,001 — 0,01	3,5 - 20	Взвешенные вещества, микроорганизмы, высокомолекулярные органические растворенные вещества, 20-85% растворенных неорганических веществ	Изменяется
Обратный осмос	0,0001 — 0,001	12 - 70	Взвешенные вещества, микроорганизмы, органические растворенные вещества, 90-95% растворенных неорганических веществ	Изменяется

1.4 Структура пористость и материал мембран

На рисунке 1.5 изображены структуры мембран, которые подразделяются на три категории: однородные, асимметричные и композитные мембраны.

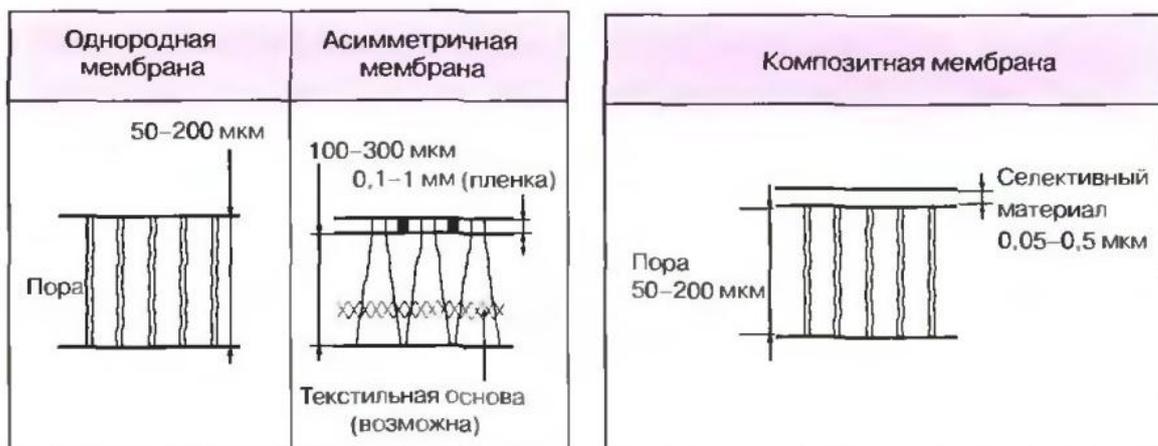


Рисунок 1.5 – Структура мембран

- Однородные мембраны. Такие мембраны характеризуются однородностью структуры по всей своей толщине. Они могут быть пористыми или плотными.

- Асимметричные мембраны. Изготавливаемые из одного материала, асимметричные мембраны образованы двумя наложенными друг на друга слоями: наружной пленкой, имеющей очень малую толщину (0,1-1 мкм), и гораздо более толстым (100-300 мкм) подстилающим слоем, часто упрочняемым текстильной основой. Способность таких мембран к разделению определяется свойствами наружной пленки, тогда как подстилающий слой обеспечивает механическую прочность мембраны, не оказывая сопротивления переносу вещества.

В тех случаях, когда мембраны имеют форму полых волокон, такую пленку называют внутренней, если она покрывает внутренний канал волокна, и внешней — если она располагается на наружной стенке волокна.

- Композитные мембраны. Технологии, разработанные сравнительно недавно, позволяют формировать слой исключительно тонкой пленки на имеющейся пористой основе, которая сама по себе иногда также является асимметричной. Два используемых соединяемых материала обычно имеют различную природу, что позволяет наилучшим образом применять свойства каждого из них: механические свойства одного и проницаемость другого и дополнять друг друга.

Так, мембраны для процессов осмоса, называемые тонкопленочными композитами (от англ. thin film composite — TFC), имеют очень тонкий (гораздо меньше 1 мкм) полупроницаемый слой из полиамида, нанесенный на подложку, которой часто служит мембрана УФ (ультрафильтрации) из полисульфона.[5]

Микропористая мембрана очень похожа по структуре и функции с обычным фильтром. Она имеет структуру с хаотически расположенными, взаимосвязанными порами. Однако, эти поры отличаются от обычного фильтра, будучи чрезвычайно малыми, порядка от 0,01 до 10 мкм в диаметре.

Разделение растворов на микропористых мембранах главным образом зависит от размеров поры. В общем, только молекулы, которые существенно различаются по своим размерам могут быть эффективно разделены микропористой мембраны, например, в ультрафильтрации и микрофильтрации.

Непористые, плотные мембраны состоит из плотной пленки, через которую пермеат переносится путем диффузии под движущей силой давления, концентрации или градиента электрического потенциала. Разделение различных компонентов смеси, непосредственно связано с их относительной скоростью транспортировки в пределах мембраны, которая определяется их коэффициентом диффузии и растворимости в материале мембраны. Таким образом, непористой, плотной оболочки может отделить пермеат аналогичного размера, если их концентрация в материале мембраны (т. е. их растворимость) отличается существенно. Большинство разделения газов, первапорации, и обратноосмотических мембран использовать плотные оболочки для выполнения разделения. Как правило, эти мембраны имеют анизотропную структуру, чтобы улучшить поток[6].

В качестве материалов для изготовления мембран широко используются природные и синтетические полимерные вещества – ацетат целлюлоза, полисульфон, полиамид, полиакрилонитрил. Полимерным мембранам могут придаваться различные свойства, которые позволяют управлять пропускными характеристиками мембран и устойчивостью к загрязнению различными веществами. В таблице 1.2 приведена характеристика, некоторые свойства и материалы мембран.

Таблица 1.2 – Материал и свойства мембран

Мембраны	Пример	Химическая стойкость pH	Температура	Механическая прочность	Срок службы	Хранение
Из природных полимеров	ацетат целлюлозы, нитрат целлюлозы	6-8 pH	$\leq 50^{\circ}\text{C}$	не прочные	3-7 месяцев	во влажном состоянии
Из синтетических полимеров	полиамид, полиакрил, ароматические полиамиды, полисульфонамид, полиэтилен, полипропилен фторопласт	1-12 pH	80-150 $^{\circ}\text{C}$	прочные	3 года	в сухом виде
Из неорганических материалов	металлические шарики, проволока, металлокерамика, стекло- и графитопласты керамика, окись циркония, окись алюминия, титана, палладий	очень высокая	$\leq 200^{\circ}\text{C}$	прочные	не ограничен	в сухом виде

«Большинство современных полимерных мембран устойчивы к воздействию микроорганизмов и химических соединений, обладают высокой пропускной способностью и производительностью, но не устойчивы к воздействию сильных окислителей. Старение мембран может происходить вследствие истончения верхнего слоя при взаимодействии с взвешенными и абразивными веществами, содержащимися в обрабатываемой воде, или очищающими химическими реагентами.» [46].

Срок службы мембран из природных и синтетических полимеров может составлять от трех месяцев до трех лет. В течение срока службы свойства мембран ухудшаются незначительно.

Так же для производства мембран используют неорганические материалы. Такие мембраны характеризуются долговечностью, высокой химической, физической и бактериальной стойкостью.

Основным принципом создания этих материалов является получение требуемой структуры мембраны, соответствующей данному процессу разделения. В зависимости от назначения мембраны в ней формируется или не формируется система пор. Основные методы получения пористых полимерных мембран:

-инверсия фаз - это процесс фазового разделения, посредством которого полимер контролируемым способом преводится из раствора или расплава в твердое состояние.

-выщелачивание. С помощью процесса выщелачивания могут быть приготовлены пористые полимерные мембраны. Раствор или расплав полимера, содержащий соответствующий наполнитель, экструдировать в виде пленки или волокна. Затем наполнитель экстрагируется.

-травление ядерных треков. Избирательное растворение деструктированного ионизацией материала превращает исходную пленку в микрофильтрационную мембрану со сквозными порами цилиндрической формы то есть при последующем травлении обработанной ионами пленки в растворе щелочи на месте треков образуются строго одинаковые сквозные отверстия — поры.

-вытяжка в активных средах

-спекание порошков. Металлическая мембрана из порошка нержавеющей стали формируется путем его опрессовывания и последующего спекания при температуре ниже точки плавления.

-нанесение различных покрытий, таких как: титан (TiO_2), алюминий (Al_2O_3), цирконий (ZrO_2) или кремний (SiO_2) на пористую основу. Частицы, образующие подслои, наносятся на основу различными методами: погружение, впитывание, разбрызгивание или осаждение в электростатическом поле. Полученный таким образом подслои

металлических частиц высушивается и производится предварительное спекание для дальнейшего сцепления частиц с основой. Структура многослойной керамической мембраны с нанесением покрытий из слоев алюминия и циркония показана на рисунке 1.6.

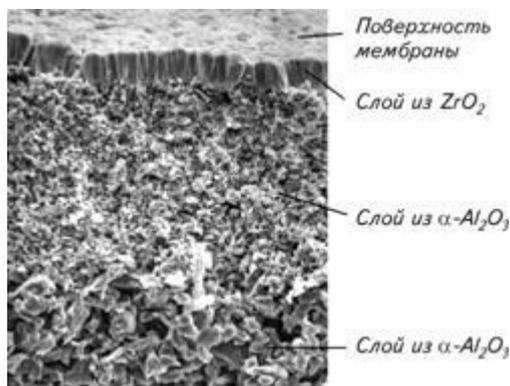


Рисунок 1.6 – Структура многослойной керамической мембраны.

1.5 Типы мембранных элементов

Существует две группы мембранных аппаратов: бытовые и промышленные.

Бытовые — питьевые системы, которые обычно устанавливаются под кухонную мойку. Скорость очистки воды с помощью такой системы фильтрации чаще всего составляет 20 – 30 м³/сут, но бывает и больше. То есть, вода подготавливается в количестве, нужном для питья и приготовления пищи. Установки самопромывные и состоят из набора керамических мембран и угольного картриджа на фильтрате. Удаляют бактерии, вирусы и хлор.

Промышленные ультрафильтрационные установки с большой производительностью (от 12 м³/сут) — предназначены для очистки воды на предприятиях.

Наибольшее распространение получили мембранные аппараты о которым мы поговорим ниже. Каждый из модулей имеет свои достоинства и недостатки. Модули с полыми волокнами находят свое применение в процессах микро- и ультрафильтрации, в то время как спиральные модули чаще используют в процессах нанофильтрации и обратного осмоса.

Модули с полыми волокнами. Полые волокна с диаметром от 0,6 до 2 мм изготавливают путем экструзии мембранного волокна сквозь кольцеобразные фильеры. Такие модули называются самонесущими, т.к. большое соотношение толщины к диаметру позволяет им выдерживать рабочее внутреннее или внешнее давление.

Некоторые полые волокна укрепляются с помощью тканевой сетки, погруженной в мембранный материал. Их часто группируют в пучки из нескольких тысяч волокон. Обрабатываемая жидкость протекает либо внутри волокон, либо снаружи. Основное преимущество данной геометрической формы состоит в том, что она позволяет регулярно осуществлять обратную промывку, при этом полые волокна работают при давлении, которое значительно ниже предельного, допустимого для их разрыва или раздавливания (рис. 1.7).

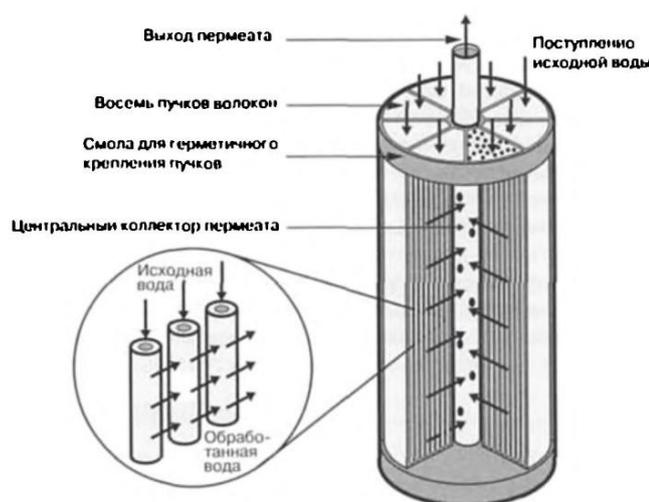


Рисунок 1.7 – Модуль с полыми волокнами

Достоинства:

- возможность регулярно проводить обратную промывку
- полые волокна работают при давлении, которое значительно ниже предельно допустимого для их разрыва

Недостатки:

-необходимость защитного микросита от 150 до 500 мкм в начале технологической линии для защиты от закупоривания крупными частицами внутренних отверстий полых волокон

-в основном, такие модули используются для ультрафильтрации; в настоящее время такие модули для обратного осмоса предлагает только японская компания «Тоубо» (модули «Hollosep»)

Спиральные модули. Между двумя плоскими мембранами устанавливается пористый гибкий лист-коллектор. Такой сэндвич запечатывается с трех краев. Открытый край приваривается к цилиндрической трубке-коллектору с двух сторон перфорированной направляющей. Таким образом фиксируется множество сэндвичей, отделенных друг от друга с помощью прокладки-решетки из гибкого пластика. Фильтруемая жидкость циркулирует в прокладке параллельно трубке-коллектору, а коллектор обеспечивает дренаж пермеата к осевой трубке-коллектору (рис. 1.8).



Рисунок 1.8 – Спиральный модуль

Диаметр элемента может варьироваться от 5 до 30см. За счет изменения длины (от 30 см до 1,5м) мембранная поверхность может составлять от 0,3 до 41м². Несколько элементов (от 2 до 8) устанавливаются последовательно в едином цилиндрическом картере и присоединяют к трубке-коллектору с помощью соединителей, снабженных кольцеобразными прокладками,

которые должны обеспечивать идеальную геометрию и выдерживать компрессионные нагрузки, вызванные падением напора при движении жидкости сквозь прокладки модулей. Грамотный монтаж таких соединителей имеет большое значение для ограничения потери напора (максимум 0,5 бар на элемент).

Достоинства:

- самые компактные из всех типов модулей
- обеспечивают меньшее падение напора по сравнению с пластинчатыми мембранами

Недостатки:

- очень чувствительны к забиванию – требуют предварительной обработки жидкости для получения значения индекса забивания (FI) ниже 4 или 5

Трубчатые модули. В таких модулях мембраны располагаются или формируются внутри трубки-носителя, которая может быть пористой или иметь отверстия для дренажа. Диаметр трубки может варьироваться от 4 до 25 мм. Их размещают в цилиндрическом корпусе последовательно или параллельно – весь узел представляет собой единичный модуль (рис. 1.9).

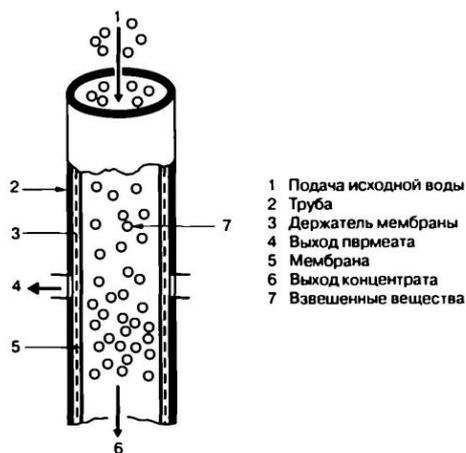


Рисунок 1.9 – Трубчатый модуль

Достоинства:

- возможность увеличить скорость циркуляции до 6 м/с

-не требуется предварительная тонкая фильтрация жидкости, подлежащей обработке

-легко чистить с помощью периодического введения шариков из губки

Недостатки:

-большие размеры

-высокая себестоимость 1м² площади фильтрации

Пластинчатые модули. Такие модули состоят из набора мембран и поддерживающих пластин. По конструкции такие модули напоминают фильтр-пресса. Подлежащая обработке жидкость проходит между двумя сопряженными пластинами. Пластины обеспечивают как механическую поддержку мембран, так и дренаж пермеата (рис. 1.10).

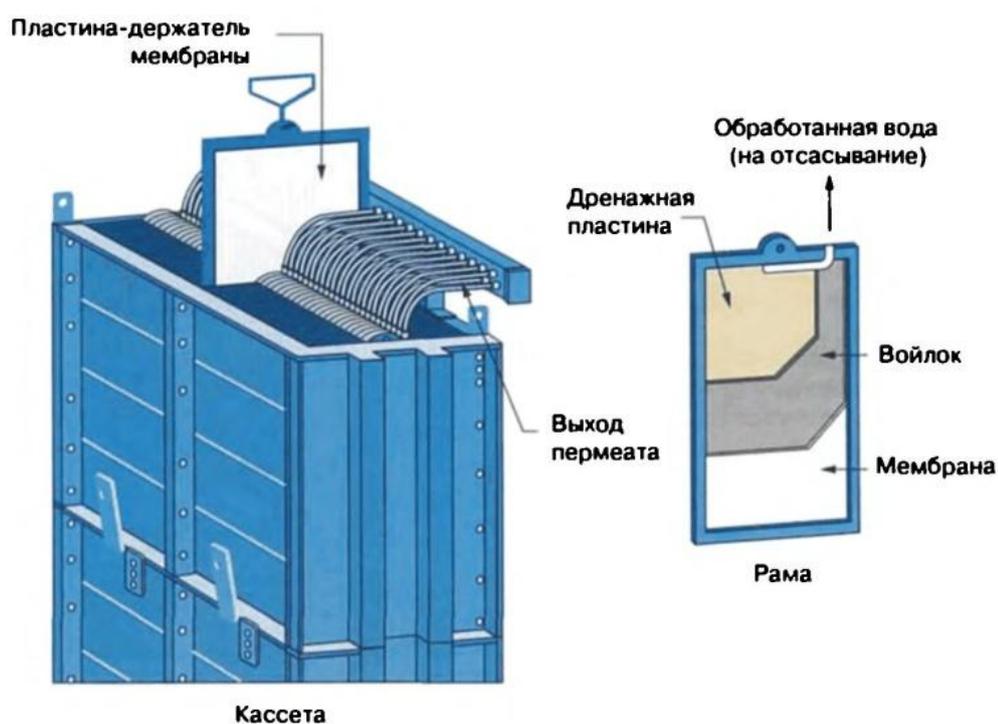


Рисунок 1.10 – Пластинчатый модуль

Достоинства:

- при средней компактности их легко демонтировать – при необходимости легко проводить полную ручную чистку, а также без труда заменять мембраны

Недостатки:

-из-за длины и извилистой конфигурации канала циркуляция жидкости происходит значительное падение напора

-небольшая площадь пластин ведет к увеличению их числа и, следовательно, их соединений, что снижает надежность установки

1.6 Классификация мембранных установок

Схемы мембранных установок содержат следующие основные элементы: перед мембранными элементами размещают фильтры предочистки, это могут быть сетчатые или крупнозернистые фильтры для защиты мембранных элементов от засорения крупнодисперсными примесями; далее устанавливают насос, блок мембранных аппаратов в корпусе цилиндрической формы и приборы автоматики.

По типу осуществляемого процесса – установки ультрафильтрации и обратный осмос.

По назначению - промышленные и опытные установки

По режиму работы- непрерывные и периодические

По кратности циркуляции – прямоточные и рециркуляционные установки

По числу ступеней – одноступенчатые и многоступенчатые;

По организации потока разделяемой смеси - секционированные и несекционированные установки.

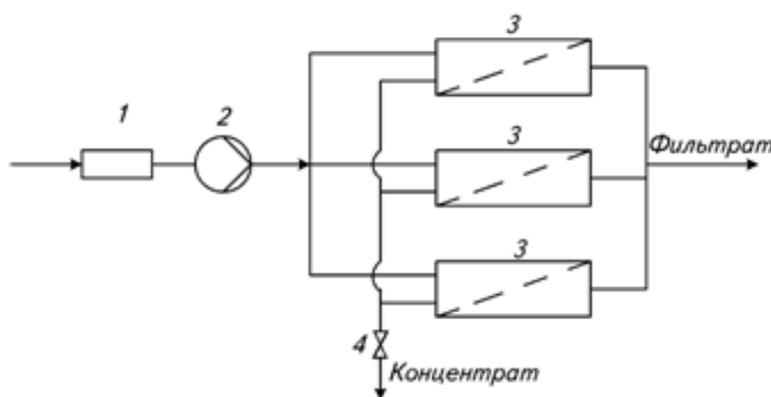
Необходимо выбирать такую схему, которая позволит добиться необходимого выхода фильтрата требуемой степени очистки воды.

Промышленные установки могут собираться в каскады, а каскады в ступени производительностью до 3600 м³/сут и более. Обязательное условие в таком случае – использование одинаковых мембранных модулей.

Каскад – это параллельно установленные в пределах одной ступени модули, объединенные общими коллекторами по исходной воде, пермеату и концентрату. Это понятие вводится для того, чтобы иметь более четкое описание схемных решений мембранных установок.

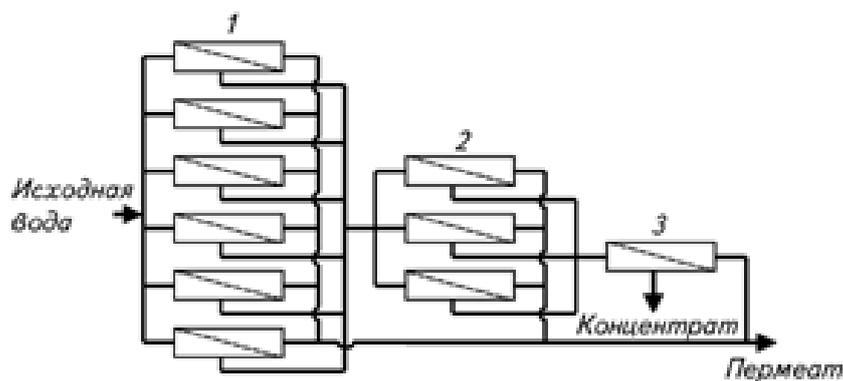
Из каскадов формируются ступени обратноосмотических установок, которые бывают одно- и многокаскадными (которые состоят из одного или нескольких каскадов, при этом концентрат, образовавшийся на предыдущем каскаде, служит питающей водой для последующего). Многокаскадные (обычно двух- или трехкаскадные) схемы применяются для увеличения гидравлического КПД установки. Ступень – это набор модулей или каскадов, объединенных общим пермеатным коллектором.

Ниже приведены схемы установки одноступенчатые и многоступенчатые (рис. 1.11, 1.12, 1.13).



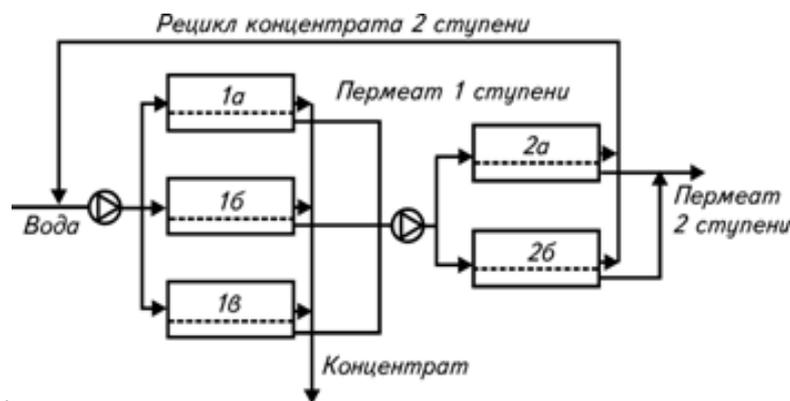
1- Микрофильтр; 2- насос; 3- мембранные модули; 4- вентиль

Рисунок 1.11 – Одноступенчатая однокаскадная установка обратного осмоса с параллельно установленными модулями



1 – мембранные модули первого каскада; 2 – второго каскада; 3 – третьего каскада

Рисунок 1.12 – Одноступенчатая трехкаскадная схема установки обратного осмоса



1 (а, б, в) – мембранные модули первой ступени; 2 (а, б) – мембранные модули второй ступени

Рисунок 1.13 – Двухступенчатая установка обратного осмоса

Мембранный модуль может содержать от одного до нескольких элементов, через которые последовательно проходит очищаемая вода. Последовательное размещение нескольких элементов позволяет существенно увеличить гидравлический КПД установки водоподготовки в целом.

1.7 Выводы по главе 1

1. Литературный обзор показал, что при мембранном фильтровании используется минимум вводимых в воду химических реагентов. Поэтому исследования, направленные на определение эффективности в области использования мембранных технологий в питьевом водоснабжении неоспоримо представляют большую научную и практическую ценность.

2. Мембраны на основе ультрафильтрации практически не удаляют из воды органические вещества, в то время как мембраны обратного осмоса очищают воду на 95-99%. Установлено, что фильтры обратного осмоса очищают питьевую воду любой минерализации, однако нужна ли человеку очищенная вода, которая не имеет в своем составе солей и микроэлементов? Именно поэтому необходимо говорить о возможности применения нанофильтрационных мембран, которые удаляют взвешенные вещества, микроорганизмы, высокомолекулярные органические растворенные вещества, 20-85% растворенных неорганических веществ. Рабочее давление таких мембран имеет свои преимущества в сравнении с ультрафильтрационными (1 - 4,0 бар) и обратноосмотическими (12 - 70 бар) модулями и составляет средний диапазон от 3,5 до 20 бар.

Глава 2 ОЦЕНКА СОСТОЯНИЯ КАЧЕСТВА ВОДЫ И АНАЛИЗ ТЕХНОЛОГИИ ПОДГОТОВКИ ВОДЫ

2.1 Качество воды Куйбышевского водохранилища

Концентрации загрязняющих веществ в поверхностных водах варьируются в широких пределах и зависят от многих факторов. Доминирующим из них является хозяйственная деятельность человека, в результате которой поверхностные стоки и атмосферные осадки загрязнены разнообразными веществами и соединениями, включая и органические. Чистая качественная питьевая вода необходима человеку.

В целом запасы пресной воды в стране составляют 539 куб. км, в том числе в озерах – 190, водохранилищах – 95, стоках рек – 101, подземных водах – 95, ледниках – 58.

Питьевая вода – это вода, за исключением бутилированной питьевой воды, предназначенная для питья, приготовления пищи и других хозяйственно-бытовых нужд населения, а также для производства пищевой продукции;

Питьевая вода должна быть безопасна в эпидемиологическом и радиационном отношении, безвредна по химическому составу и иметь благоприятные органолептические свойства.

Качество и безопасность воды (далее – качество воды) – это совокупность показателей, характеризующих физические, химические, бактериологические, органолептические и другие свойства воды, в том числе ее температуру.

Загрязнение воды – изменение состояния и характеристики воды, за счет поступления в воду вредных веществ, при котором ограничивается ее дальнейшее употребление. Загрязняющие вещества либо со временем изменяются в водной среде (например, отходы целлюлозно-бумажных предприятий), либо остаются в ней неизменными (многие неорганические

соли, например сульфат натрия, который используется как краситель в текстильной промышленности, и неактивные органические вещества типа пестицидов).

Загрязнение водоемов происходит как естественным путем: загрязнения поступают с дождевыми водами, смываются с берегов, а также образуются в процессе развития и отмирания животных и растительных организмов, находящихся в водоеме, так и искусственным путем.

Антропогенное загрязнение водоемов является, главным образом, результатом спуска в них сточных вод от промышленных предприятий и населенных пунктов, в результате чего водоемы могут стать непригодными для питьевого водоснабжения. Поступающие в водоем загрязнения в зависимости от их объема и состава могут оказывать на него различное влияние:

- изменяют свойства и состав воды;
- образуют плавающие вещества на поверхности водоема и образуются отложения;
- уменьшают в воде содержание растворенного кислорода вследствие его потребления на окисление поступивших органических веществ;
- изменяют число и виды бактерий, вносимых в водоем вместе со сточными водами.

Основными потребителями воды являются промышленность (около 15%) и сельское хозяйство (около 70%). Сильно загрязняют гидросферу сельскохозяйственные предприятия, особенно крупные животноводческие комплексы и агропромышленные комплексы по выращиванию и переработке сельскохозяйственной продукции. Нерациональное использование удобрений, средств защиты растений и животных, добавок, повышающих продуктивность сельского хозяйства, ухудшает качество природных вод.

Одним из основных загрязнителей воды является нефть и нефтепродукты. Нефть может попадать в воду в результате естественных ее выходов в районах залегания.

Токсичные синтетические вещества, которые применяются в промышленности, на транспорте, в коммунально-бытовом хозяйстве отрицательно воздействуют на водную среду, образуя в водоёмах слой пены.

Большую угрозу природным водам наносят сточные воды целлюлозно-бумажной промышленности, которая изменяет реакцию среды (рН), вносят в воду различные органические вещества, оказывающие на водные организмы токсическое воздействие, а также объединяющие природные воды кислородом, за счёт окисления.

Из других загрязнителей необходимо назвать металлы, радиоактивные элементы, ядохимикаты, поступающие с сельскохозяйственных полей, и стоки животноводческих ферм. Небольшую опасность для водной среды из металлов представляют ртуть, свинец и их соединения. Так же с сельскохозяйственных территорий без очистки в водоемы попадают пестициды, фосфор, калий, аммонийный и нитратный азот, они содержат высокую концентрацию органических веществ и биогенных элементов.

Основные виды загрязнителей воды в различных отраслях промышленности, таких как: добыча нефти и газа, целлюлозно-бумажная промышленность, металлургия, химическая промышленность, угольная и пищевая промышленность довольно разнообразны: нефтепродукты, СПАВ, фенолы, тяжелые металлы, неорганические и органические вещества и многие др.

Куйбышевское водохранилище является одним из крупнейших в России и испытывает значительную антропогенную нагрузку от хозяйственной деятельности в бассейне Волжско-Камских водохранилищ. Данный участок используется для хозяйственно-питьевого и промышленного водоснабжения, рекреации, рыболовства, судоходства и гидроэнергетики. Перечисленные виды воздействия регионального и локального масштабов оказывают влияние на процессы формирования качества вод Куйбышевского водохранилища.

На сегодняшний день экология водохранилища относительно удовлетворительна со средне-загрязнёнными водами и локальными участками сильного загрязнения, в точечных источниках сброса сточных вод крупными промышленными предприятиями и находящиеся под повышенным антропогенным прессом.

В береговой зоне водохранилища находится около 2 тыс. населённых пунктов, в том числе 55 городов и посёлков. Водоохранилище комплексно используется: для энергетики, рыбного хозяйства, орошения, водоснабжения; как транспортная артерия, в рекреационных и туристических целях. Рекреационный потенциал водохранилища оценивается в 150 млн посещений в год, в основном за счёт так называемого кратковременного отдыха (отдыха выходного дня). При создании водохранилища было переселено 150 тыс. чел.

Вода Куйбышевского водохранилища относится к гидрокарбонатному классу кальциевой группе. Минерализация в зависимости от сезона и водности года и изменяется от 167,9 (весна) до 674,3 (зима) мг/л. (ПДК 1000 мг/л). Категория воды по степени жесткости - «мягкая» (до 3,5 мг-экв/л) и «умеренно жесткая» (3,5-7,0 мг-экв/л). (ПДК 7,0(10) мг-экв/л). [4].

Водные массы отличаются в основном цветностью и прозрачностью воды. Показатели изменяются в зависимости от сезона: в воде приплотинного плёса прозрачность изменяется от 80–95 см в мае до 220–225 см в октябре. В тёплый период года рН составляет 7,93–8,24. Содержание O_2 также изменяется незначительно по всей толще воды – 8–11 мг/л. Содержание CO_2 колеблется около 2 мг/дм³

Ряд исследований по оценке качества воды поверхностных источников водоснабжения Куйбышевского водохранилища проводился в г. Самара [16, 17, 21], которые выявили показатели, превышающие гигиенические нормативы. Выделили органолептические свойства (запах), цветность, марганец, общее железо, жесткость, общая минерализация, химическое

потребление кислорода (ХПК), перманганатная окисляемость, фенол и нефтепродукты.

«Взвешенные твердые примеси, присутствующие в природных водах, состоят из частиц глины, песка, ила, суспендированных органических и неорганических веществ, планктона и различных микроорганизмов. Взвешенные частицы влияют на прозрачность воды. Мутность воды вызвана присутствием тонкодисперсных примесей, обусловленных нерастворимыми или коллоидными неорганическими и органическими веществами различного происхождения. Цветность природных вод обусловлена главным образом присутствием гумусовых веществ и соединений трехвалентного железа» [47].

Поступление кислорода в водоем происходит путем растворения его при контакте с воздухом, а также в результате фотосинтеза водными растениями. Содержание растворенного кислорода зависит от температуры, атмосферного давления, степени турбулизации воды, минерализации воды.

Ниже рассмотрим несколько таблиц по превышению химических показателей Куйбышевского водохранилища г.Тольятти и сравним их с результатами ранее проведенных исследований.

В таблице 2.1 приводятся среднемноголетние показатели состояния водных масс Куйбышевского водохранилища за период 1958-1985 гг.

Таблица 2.1 – Среднемноголетние показатели состояния водных масс

Компоненты	Ед. изм.	ПДК	Факт
Цветность воды	градус	35	39
Растворенный кислород	мг/дм ³	4	8,6
БО, О	мг/дм ³	15	22,8
ПО, О	мг/дм ³	5	9,5

Превышение показателей ПДК бихроматной (БО) и перманганатной (ПО) окисляемости говорят о количестве органических и минеральных веществ в воде, окисляемых перманганатом калия. Согласно характеристике

вод по перманганатной окисляемости в справочнике Беликова величина окисляемости в Куйбышевском водохранилище относится к средней.

Таблица 2.2 – Характеристика вод по перманганатной окисляемости

Величина окисляемости	Единица измерения, мгО/л
Очень малая	До 4
Малая	Более 4 до 8
Средняя	Более 8 до 12
Высокая	Более 12 до 20
Очень высокая	Более 20

Таблица 2.3 – Сезонные изменения концентраций загрязняющих веществ в поверхностном слое воды водохранилища

Взвесь мг/дм ³	НПР, мг/дм ³ (ПДК 0,1 мг/л)	Фенолы мг/дм ³ (ПДК 0,25 мг/л)	аСПАВ мг/дм ³ (ПДК 0,5 мг/л)	Медь Cu, мкг/дм ³ (ПДК 1 мг/л)	Цинк Zn, мкг/дм ³ (ПДК 5 мг/л)	Свинец Pb, мкг/дм ³ (ПДК 0,03 мг/л)	Кадмий Cd, мкг/дм ³ (ПДК 0,001 мг/л)
в мае							
3,8	0,02	0,003	0,01	2,1	17,5	0,15	0,52
в июле							
5,9	0,01	0,002	0,01	3,3	19,1	0,57	0,99
в октябре							
1	0,04	0,002	0,01	4,7	15,3	0	0,08

Данные таблицы 2.3 представлены за период 2001-2005гг. Медь, цинк, свинец и кадмий, по которым видно превышение показателей ПДК, относятся к тяжёлым металлам и обладают свойством накапливаться и пагубно влиять на организм. Так, например, избыточное поступление кадмия в организм может приводить к анемии, поражению печени, кардиопатии, эмфиземе легких, остеопорозу, деформации скелета, развитию гипертонии. Воздействие на протяжении продолжительного времени может вызывать поражение почек и легких, ослабление костей.

Таблица 2.4 – Качество природной поверхностной воды Куйбышевского водохранилища.

Показатель качества	Единица измерения	ПДК	Факт максимальный	Кол-во проб
Железо	мг/л	0,3	0,3	52
Цветность	градусы	35	47	759
рН	ед. рН	6,5-8,5	8,6	732
Окисляемость перманганатная	мгО/дм ³	7	9,5	440
Цветность	градусы	35	47	759
Мутность	мг/дм ³	20	49	1239
Растворенный кислород	мг/дм ³	4	13,4	53
Марганец	мг/дм ³	0,1	0,137	40

В таблице 2.4 взяты показатели качества воды г.Тольятти из отчета по качеству природной поверхностной воды Куйбышевского водохранилища за 2016г., которые превышают показатели ПДК. Точка отбора проб – цех ОСВ ООО «Автоград-Водоканал».

В следующей таблице рассмотрим сравнение некоторых показателей качества воды за период 2013 и 2016гг, представленных данными ООО «Автоград-Водоканал».

Таким образом, сравнивая показатели таблиц с результатами ранее проведенных исследований в г.Самара, устанавливаем действительное превышение показателей гигиеническим нормативам, а также прогнозирование роста показателей на примере таблицы 2.6.

Высшие водные растения водохранилища до сих пор остаются недостаточно изученными. По разным оценкам, встречается от 500 до 700 видов сосудистых растений, из которых около 170 непосредственно связаны с водой. В связи со сравнительной молодостью экосистемы водохранилища процесс формирования флоры активно продолжается.

Таблица 2.5 – Качество питьевой воды перед ее поступлением в распределительную сеть Автозаводского района.

Показатель	Единица измерения	2013г	2016г
Водородный показатель (рН)		7,6	7,62
Жесткость общая	градус	3,2	3,4
Нефтепродукты (суммарно)	мг/дм ³	0,01	0,013
Окисляемость перманганатная	мгО ₂ /дм ³	5,3	4,7
Щелочность	ммоль/дм ³	1,82	2
Железо общее	мг/дм ³	0,18	0,112
Марганец	мг/дм ³	0,009	0,0123
Медь	мг/дм ³	0,001	0,0016
Молибден	мг/дм ³	0,001	0,0011
Полифосфаты	мг/дм ³	0,02	3,5
Сульфаты	мг/дм ³	54	57
Сухой остаток	мг/дм ³	258	274
Фторид-ион	мг/дм ³	0,12	0,128
Хлор остаточный	мг/дм ³	1,03	0,87
Хлориды	мг/дм ³	31	28,3

Эвтрофикация — это насыщение водоёмов биогенными элементами, сопровождающееся ростом биологической продуктивности водных бассейнов. Эвтрофикация может быть результатом как естественного старения водоёма, так и антропогенных воздействий. Основные химические элементы, способствующие эвтрофикации, — фосфор и азот. Эвтрофным водоёмам присущи богатая литоральная и сублиторальная растительность, обильный планктон.

Недостатком воды водохранилища является появление значительного количества водорослей. Ежегодно в летний период происходит массовое образование микроводорослей (цветение) воды.

Таблица 2.6 – Средняя численность зообентоса (экз./м²) и оценка уровня загрязнения придонного слоя в классах по годам на вертикале Приплотинного плеса Куйбышевского водохранилища.

Местоположение вертикали Годы	Водозабор ОАО «АВТОВАЗ» 0,4км от левого берега
2006г	1380; III
2007г	1440; III←IV
2008г	480; IV

Интенсивное развитие фитопланктона и организмов-фильтраторов в зоопланктоне в вегетационный период указывает на удовлетворительную способность вод этого участка Куйбышевского водохранилища к самоочищению. Это подтверждается данными прошлых лет, когда рассчитывался индекс самоочищения в исследуемом районе. Значение индекса самоочищения, который определяется отношением валовой продукции к суммарной деструкции органического вещества, изменяется в зависимости от сезона и степени развития гидробионтов. Если его значение $\geq 1,0$, способность вод к самоочищению считается удовлетворительной. Однако высокие его значения ($>3,0$) отмечаются в период «цветения» и свидетельствуют о наличии потенциального источника биологического загрязнения.

В зимний период процессы самоочищения в водоеме, как правило, очень замедлены ввиду низких температур и слабого развития гидробионтов.

Весной, с повышением температуры воды и развитием весеннего комплекса гидробионтов, начинается переработка (окисление) органических веществ, поступающих в водоем не только со сточными, но и с паводковыми водами. Значение индекса самоочищения в это время года

(по многочисленным данным) составляет от 0,31 до 4,85. Максимальные его значения весной отмечались при массовом развитии диатомовых водорослей. Качество воды весной 2006-2008гг соответствовало категории «загрязненных» вод и оценивалось IV классом (по шестибальной шкале, согласно ГОСТ 17.1.3.0782 «Охрана природы. Гидросфера»).

Летом, с активизацией процессов окисления и, соответственно, самоочищающей способности водоема, отмечались более высокие значения этого показателя (от 0,72 до 8,61). Максимальные показатели индекса самоочищения зарегистрированы при массовом развитии синезеленных водорослей за счет высокой первичной продукции органического вещества. Летом 2006-2008гг. качество вод соответствовало III классу («Умеренно-загрязненные воды»).

Осенью процессы самоочищения несколько угнетались, уменьшалось и значение индекса, который составлял от 0 до 4,83. При относительно высокой температуре воды численность синезеленных водорослей оставалось значительной и в этом сезоне. В целом процессы окисления органического вещества (самоочищения) в исследуемом районе проходили довольно интенсивно. Качество воды осенью в течение трех лет оставалось на уровне III класса («умеренно загрязненные воды»).

Водоподготовка – это обработка воды, обеспечивающая ее использование в качестве питьевой или технической воды.

Согласно ГОСТ 2761-84 «Источники централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения» вода Куйбышевского водохранилища относится ко второму классу, для получения воды, соответствующей СанПиН 2.1.4.1074-01 «Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества», для поверхностных источников водоснабжения второго класса - требуется коагулирование, отстаивание, фильтрование, обеззараживание; при наличии фитопланктона – микрофильтрование [1]. Учитывая, что население растет, экология ухудшается, требования к качеству воды ужесточаются, следует

предполагать, что используемые в настоящее время технологические схемы подготовки воды со временем (10-15 лет) не смогут доводить воду до необходимого качества, а многие пользователи уже и сейчас устанавливают дополнительные фильтры для очистки воды. Таким образом, в перспективе для Куйбышевского водохранилища целесообразно рассматривать технологические схемы, относящиеся к третьему классу, которые включают в себя ступени очистки с применением микрофильтров и контактных осветлителей.

2.2 Анализ технологий водоподготовки

Выбор различных современных технологий при подготовке воды питьевого качества представлен в справочнике под редакцией С.Е. Беликова «Водоподготовка»: «В основу положен принцип фазово-дисперсного состояния примесей воды, исходя из которого, в зависимости от дисперсности частиц, все примеси распределены на четыре группы. Соответственно этим группам определены и все известные сегодня методы водоподготовки. Методов водоподготовки – около сорока.» [49]. «Они должны выбираться при сопоставлении состава исходной воды и ее качества, регламентированного нормативными документами или определенного потребителем воды. После предварительного подбора методов очистки воды производится анализ возможности и условия их применения, исходящие из поставленной задачи. Чаще всего результат достигается поэтапным осуществлением нескольких методов. Таким образом, важными являются как выбор собственно методов обработки воды, так и их последовательность» [48].

Качество и состояние воды во многом определяет уровень жизни страны и города. Для того, чтобы выбрать технологическую схему и подготовить воду питьевого качества необходимо определить источник водоснабжения и провести анализ состава и качества исходной воды, далее в зависимости от особенностей (поверхностный это источник или

подземный, каких показателей больше: железа, марганца, жесткости или перманганатной окисляемости), стоит выбирать необходимую технологическую схему. Существует огромный выбор технологий и методов для подготовки воды питьевого качества, которые позволяют подготовить воду максимально отвечающую требованиям норматива СанПиН 2.1.4.1074-01 «Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества» [49].

В данной работе проведен анализ технологий при подготовке воды питьевого качества из поверхностных источников. Рассмотрим схемы водоподготовки используемые в странах мира и городах России, где источником водоснабжения является поверхностный источник.

США, Даллас. В конце 1990-х гг. жители США в год использовали 1693 м³ воды на душу населения, что превышало объем потребления в любом другом регионе мира. В настоящее время Даллас получает воду из водоемов района – озера: Рей Хаббард, Льюисвилл, Грейпвайн, Рей Робертс и Тавакони. До начала 1970 гг. озера подвергались загрязнению вредными веществами из-за недостаточной очистки промышленных сточных вод, поступления с поверхностным стоком удобрений и отходов. На водоканале города Даллас используется химическая обработка, отстаивание, фильтрация и обеззараживание. Химикаты, включают: хлор и аммиак (хлорамин) или озон для дезинфекции воды; известь и сульфат железа, чтобы извлечь твердые тела в воде и для контроля коррозии; активированный уголь, чтобы избавиться от привкусов и запахов; и фтор для предотвращения кариеса. Хлорамин используется вместо хлора для защиты здоровья и безопасности. Исследования показали, что использование хлора может вызывать реакцию в воде, которая создает тригалометан. Некоторые исследования указывают на то, что тригалометан является вредным, если потребляется в больших количествах в течение длительного периода времени. Вода в Далласе не вызывает коррозию труб.

Очистка воды является дорогостоящей и перекачивание воды потребляет большое количество электрической энергии [37].

Финляндия, Хельсинки. В Хельсинки питьевую воду получают из озера Пяйянне. Используется коагуляция с добавлением сульфат железа, который осаждает органические вещества в воде при низких уровнях рН. После этого осадки отделяют от воды в горизонтальном отстойнике и песчаных фильтрах. Перед дезинфекцией, уровень рН воды повышается с известковой водой. Возможные микробы в воде, уничтожаются озоном, что также улучшает запах и вкус воды. Далее, углекислый газ поступает в воду. Он повышает щелочность воды, тем самым уменьшая коррозию. Оставшееся органическое вещество удаляется через двухфазный процесс фильтрации активированного угля, после чего вода обеззараживается с помощью ультрафиолетового света. Наконец хлорамин, добавляют к воде для того, чтобы ограничить рост микробов в сети. Уровень рН воды отрегулирован известковой водой и ее щелочности углекислым газом [36].

Япония, Токио. В середине 2000-х годов многие потребители жаловались на запах хлора в воде, после чего власти запустили программу модернизации сети водоснабжения. В Токио из кранов течет вода, качество которой считается одним из лучших в Японии. Определяющим фактором степени очистки является качество исходной сырой воды. 80% воды поступает в Токио из рек Тонэгава и Аракава, а оставшиеся 20% – из реки Тамагава. Вода проходит тест на соответствие 51 строгим стандартам, установленным Министерством здравоохранения, труда и социального обеспечения, включая проверки на токсичность и вредные примеси, а также на оттенки вкуса, прозрачность и запах. Фактически, нормативы, установленные в Японии для водопроводной воды, более строгие, чем стандарты производства бутилированной воды [38].

Сооружения Мисоно – это одна из пяти станций Токийской системы водоснабжения. На предприятии используются как стандартные процедуры обработки воды, так и передовые технологии обработки озоном и

биологически активированным углем. Благодаря новейшей системе очистки удается удалить практически все растворенные органические вещества, с которыми не может справиться обычное очистное оборудование.

Первый этап обработки озонирование. Озон вступает в реакцию с неорганическими веществами, включая тригалометаны и другие известные канцерогенные соединения, а также с микроорганизмами, такими как бактерии и одноклеточные, устраняя возможную опасность для здоровья и улучшая вкус и запах воды. Тем не менее, коррозионные свойства этого газа представляют определенную проблему для сооружений. Обычные стальные трубы очень быстро изнашиваются, поэтому приходится использовать трубы из нержавеющей стали.

На втором этапе обработки вода из камеры озонирования попадает в фильтрационные резервуары, содержащие различные типы биологически активированного угля. Помимо отфильтровывания органических загрязнений – микропористый углерод обеспечивает функционирование микроорганизмов, разлагающих примеси и другие побочные продукты обработки озоном. Если оставить эти загрязнения как есть, испортится вкус и запах воды. Активированный уголь очень эффективен при очистке воды, однако со временем слои теряют способность поглощать органические вещества, поэтому для поддержания стабильной работы системы их заменяют каждые четыре года.

Санкт-Петербург. Вода в Неве постоянно подвергается агрессивному воздействию различных биохимических веществ в следствие растущей промышленной нагрузки. Из-за устаревшей системы водопровода, текущая по ржавым трубам вода, даже после предварительной тщательной очистки, быстро загрязняется и утрачивает свои нормативные значения. Очень часто в такой воде обнаруживается высокий процент содержания железа. Технологический процесс водоподготовки включает следующие основные этапы: аммонирование воды (используется сульфат аммония), обеззараживание воды (используется гипохлорит натрия), коагуляция

загрязняющих веществ (используется сульфат алюминия), флокуляция (используется катионный флокулянт), фильтрация через песчаную загрузку на контактных осветлителях (одноступенчатая схема очистки), отстаивание и фильтрация через песчаную загрузку на скорых фильтрах (двухступенчатая схема очистки), обеззараживание ультрафиолетом.

Еще одна технология, вот уже более нескольких лет используемая Водоканалом, – это система дозирования порошкообразного активированного угля (ПАУ), обеспечивающая удаление запаха и нефтепродуктов. С 2011 года на Южной водопроводной станции работает новый блок К-6, включающий в себя: предварительное озонирование воды; осветление воды: коагуляция, флокуляция и отстаивание в полочном отстойнике; фильтрация через скорые гравитационные фильтры с двухслойной загрузкой из песка и активированного угля; первая ступень обеззараживания: гипохлорит натрия в сочетании с сульфатом аммония; вторая ступень обеззараживания: обработка ультрафиолетом [39].

Москва. Водоснабжение Москвы обеспечивают четыре крупнейших станции водоподготовки: Северная, Восточная, Западная и Рублевская. Первые две в качестве источника воды используют волжскую воду, подаваемую по каналу имени Москвы. Западная и Рублевская берут воду из Москвы-реки. Производительности этих четырех станций отличаются не очень сильно. Общая мощность составляет 6,37 млн. кубометров в сутки. Кроме Москвы они также обеспечивают водой ряд подмосковных городов.

На станциях производится подготовка воды до питьевого качества на основе классической двухступенчатой схемы очистки с коагулированием, осветлением в отстойниках и на песчаных фильтрах и обеззараживанием хлорсодержащими реагентами [40].

Обеззараживание осуществляется гипохлоритом натрия с добавлением аммиаксодержащего реагента. Такая практика типична не только для Москвы, но и для других крупных городов мира (Париж, Лондон, Токио и

т.д.), имеющих протяженную водопроводную сеть, что обусловлено длительным действием бактерицидных свойств хлора.

С целью обеспечения требований постоянно ужесточающихся нормативов к качеству воды, существующая классическая двухступенчатая технологическая схема дополняется альтернативными методами, такими как озонирование с сорбцией на активированном угле и мембранные технологии.

Технологические схемы очистки хозяйственно-питьевого водоснабжения на всем протяжении Волги, в таких городах как Казань, Самара, Саратов, Волгоград схожи между собой и имеют вид: обеззараживание, коагулирование, смешение, отстаивание, фильтрование и затем вторичное обеззараживание. На насосно-фильтровальных станциях вода поступает в смесители, сюда же подаются реагенты: раствор коагулянта (сернокислый алюминий), хлор для обеззараживания исходной воды. Далее вода поступает на коагулирование, а потом - в отстойники. После этого осветленная вода поступает на скорые фильтры. В качестве фильтрующего материала используется кварцевый песок. Затем профильтрованная вода поступает в резервуары чистой воды, где и происходит окончательная очистка.

В Тольятти на очистных сооружениях водоподготовки применяются следующие методы очистки: обеззараживание воды ультрафиолетом, коагулирование, отстаивание, фильтрование, стабилизационная обработка, обеззараживание хлором. Забор воды осуществляется с глубины 18м с левого берега Куйбышевского водохранилища на 5 км западнее с.Подстепки. Поступающая волжская вода распределяется на 4 независимые технологические линии обработки воды.

Первичное обеззараживание воды осуществляется с применением УФ - комплекса, состоящего из 16 установок ультрафиолетового обеззараживания воды, производительностью до 1100м³/час каждая, смонтированы в блоки по 4 установки на 4 технологических ветках.

Ниже приведены два рисунка технологической схемы водоподготовки питьевой воды на очистных сооружениях воды ООО «Автоград-Водоканал», на которых видно пошаговые методы подготовки воды.

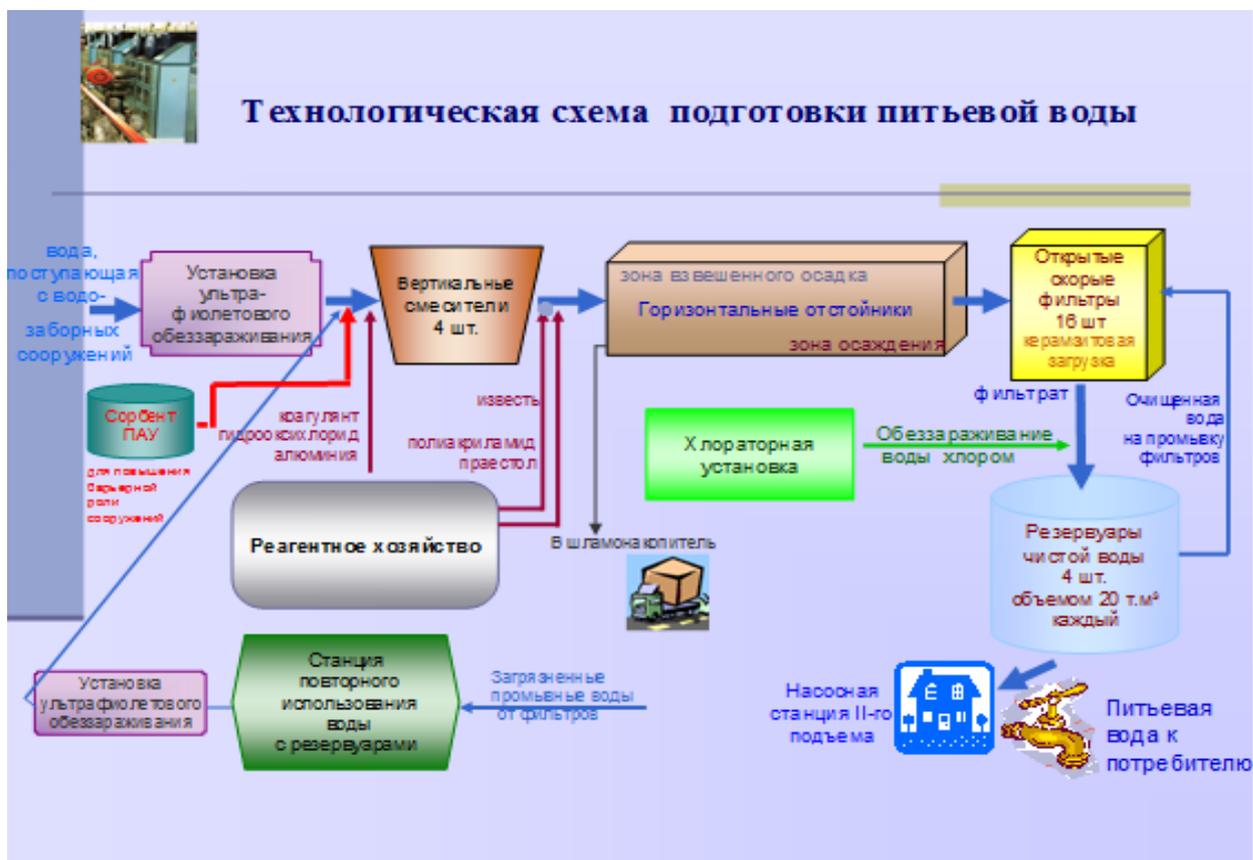


Рисунок 2.1 – Технологическая схема подготовки питьевой воды в г.Тольятти

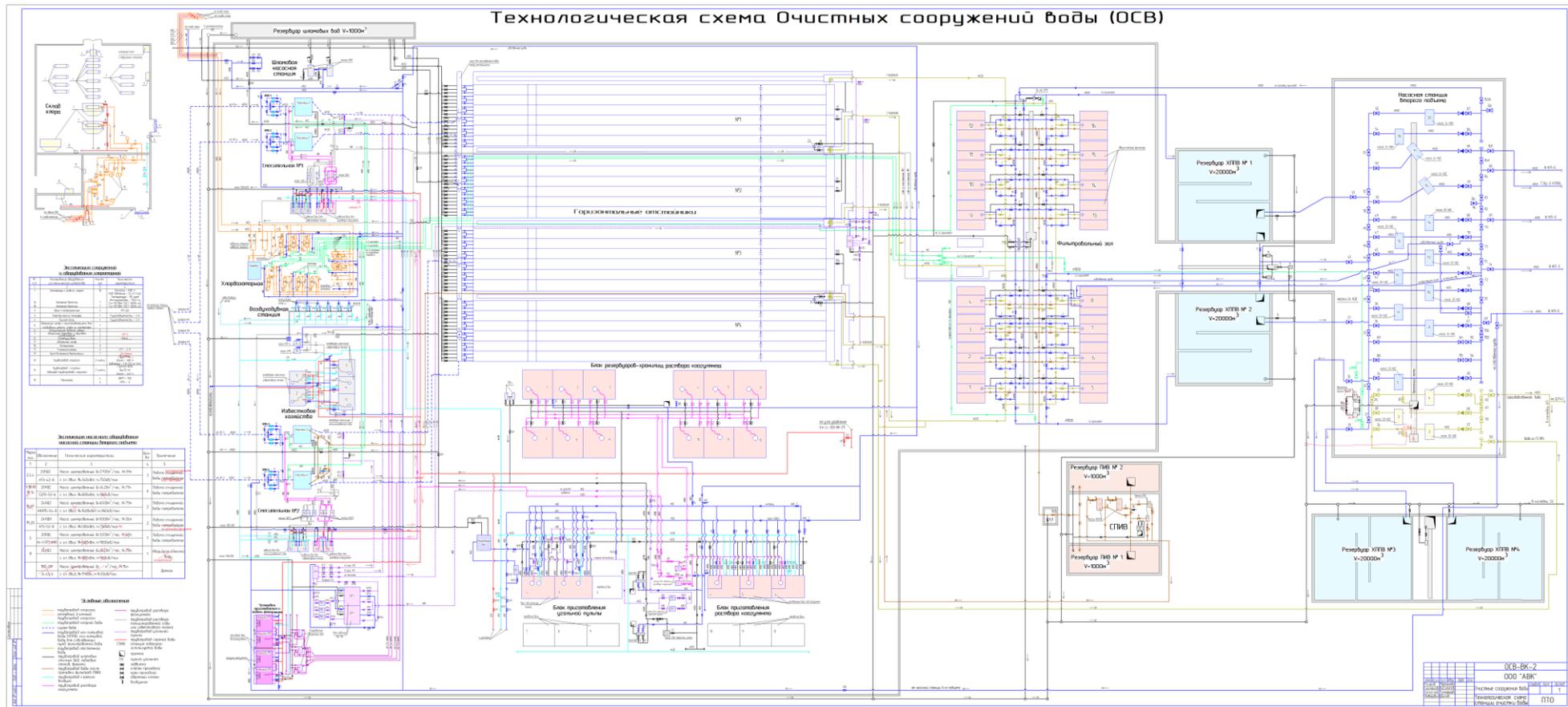


Рисунок 2.2 – Технологическая схема Очистных сооружений воды (ОСВ ООО «АВК»)

2.3 Анализ качества воды в трубопроводах

Система водоснабжения – это комплекс сооружений, самотечных и напорных сетей, служащий для забора воды из источников водоснабжения, ее очистки до нормативных показателей и подачи потребителю.

Водопровод – это система непрерывного водоснабжения потребителей, предназначенная для проведения воды от водозаборных сооружений к водопользователю преимущественно по подземным трубам и каналам.

Сети наружного водопровода можно разделить на несколько видов по назначению:

- хозяйственно-бытовой;
- пожарный (противопожарный) для предотвращения пожаров;
- производственный (технологический) — для перекачки воды технического назначения: санитарно-технической цели; охлаждение агрегатов, механизмов, машин; различные производственные цели;
- оросительный и поливочный водопровод для орошения и полива сельскохозяйственных или декоративных растений;
- оборотный водопровод также может существовать для снижения расхода воды на предприятии;
- комбинированный водопровод, например, хозяйственно-бытовой противопожарный водопровод.

Стоит отметить, что трубопроводы в г.Тольятти имеют протяженность свыше 500 километров, а некоторые из них эксплуатируются с 1967 года- 50 лет – это говорит о том, что они выработали свой срок, гарантирующий их надежную эксплуатацию. Износ водопроводящих сетей является причиной потери воды при транспортировке. Около 90км сетей нуждаются в замене. Фактический износ системы водоснабжения составляет более 80%.

Состояние водопроводных сетей часто вызывает необходимость доочистки воды, поступающей из водопровода. В России существует

программа «Чистая вода». В рамках этой программы определены целевые показатели и индикаторы, характеризующие состояние водоснабжения на период 2011-2017гг. Некоторые из них приведены в таблице ниже.

Таблица 2.7 – Целевые показатели и индикаторы.

№п/п	Показатель	На начало реализации ФЦП 2011г	По результатам реализации ФЦП 2017г
1	Доля водопроводной воды, не отвечающей гигиеническим нормативам по санитарно-химическим / микробиологическим показателям	16,3 / 4,9%	14,4% / 4,4%
2	Доля нуждающейся в замене уличной водопроводной сети	43%	28%
3	Обеспеченность населения централизованными услугами водоснабжения	77%	85%

В п.2.1. данной главы уже велась речь о перманганатной окисляемости – показателя общего количества органических веществ в воде. Органические вещества, находящиеся в воде весьма разнообразны по своей природе и химическим свойствам. Их состав формируется как под влиянием внутриводоемных биохимических процессов, так и за счет поступления поверхностных и подземных вод, атмосферных осадков, промышленных и хозяйственно-бытовых сточных вод.

Итак, поговорим о перманганатной окисляемости и воздействии на трубопроводы. Этот показатель не показывает, какие именно вещества присутствуют, а показывает, сколько их. Суть перманганатной окисляемости состоит в том, что в пробу воды добавляется марганцовка (перманганат калия).

Само по себе превышение показателя «Перманганатная окисляемость» говорит всего-навсего о том, что в воде избыток органических веществ.

Показатель не говорит, хорошие это вещества, плохие, нужные, ненужные. Просто их много.

Источник органики в водопроводных трубах — водоросли. Процесс обрастания начинается с появления на поверхности, омываемой водой, слизистой пленки. За десятки лет работы на внутренних стенках труб развиваются колонии водорослей. Это водоросли, способные жить без света и более – менее устойчивые к хлорированной воде. Практически каждый пользователь водопровода может обнаружить эти водоросли в своём водопроводе. Ими богаты внутренние стенки унитаза — самый лёгкий источник проверки. Более сложный путь — выкрутить ключом аэратор крана (его всё равно стоит иногда выкручивать и промывать, чтобы поток воды был больше), и сунуть палец внутрь крана. Слизь на ощупь — это те самые микроорганизмы.

Чтобы бороться с водорослями и другими микроорганизмами, воду хлорируют на Водоканале. В некоторых городах вместо хлора используют фтор, сути дела это не меняет.

Водоросли — отличный источник пищи для бактерий — если они смогут выжить в хлорированной воде и укорениться в слое водорослей. Чем старше дом, тем больше слой слизи на трубах. И тем больше мест, куда могут спрятаться бактерии от хлорирования. Бактерии, живущие в темноте и без кислорода воздуха — это обычно гнилостные бактерии.

Гнилостные бактерии разлагают слой водорослей с выделением неприятного запаха. Причина запаха воды в данном случае — бактерии, находящиеся в слое водорослей. Молекулы этого запаха также могут вести к превышению перманганатной окисляемости.

Чтобы оценить угрозу, необходимо знать, какие именно органические вещества присутствуют — а это дополнительные химические анализы и дополнительные затраты. Поэтому, возможно, дешевле применить комплексные методы воздействия:

- на уровне дома — хлорирование

- на уровне квартиры — фильтр для воды.

В многоэтажных домах проводят регулярное хлорирование воды — по трубам проходит намного большая концентрация хлора, чем обычно. Результат — слой водорослей вместе с бактериями умирает. Естественно, если слой водорослей толстый, то обычного повышения концентрации маловато, и нужно повысить дозу.

Исследования показали, что большая часть обрастания трубопроводов образована бактериями Зооглея и Сферотилус, при повышенном содержании железа в воде обнаруживаются железобактерии. Образование в трубопроводах механических отложений, особенно органического происхождения, способствует развитию бактерий и других гидробионтов.

На отложения в трубопроводах, влияют: свойства транспортируемых вод, условия эксплуатации трубопроводов и продолжительность их службы. При этом необходимо отметить, что химический состав, твёрдость и расположение отложений в трубах часто обуславливаются местными, специфическими условиями эксплуатации данной системы водоснабжения.

На образование осадков в трубах значительное влияние оказывает состав транспортируемых вод, а также материал самих труб и скорость движения воды. Достаточно часто образование осадков сопровождается выпадением взвешенных веществ, находящихся в воде (например, при транспортировке сырой исходной воды из источника водоснабжения). Несмотря на то, что в большинстве систем городского водоснабжения по трубопроводам транспортируется вода с малым содержанием взвешенных веществ, образование минеральной взвеси всё же имеет место.

Проводимые ранее эксперименты по изучению химического состава осадков в водопроводных трубах показали, что во всех случаях в осадках преобладают какие-либо определённые химические вещества: окислы железа, органические соединения, кальций. Это указывает на то, что в каждом случае образования осадков наблюдается прохождение нескольких

процессов, один из которых является основным и служит причиной сокращения пропускной способности труб.

Как показывают обследования проведённые ранее на ряде действующих систем коммунального и промышленного водоснабжения, основными причинами, вызывающими отложения, являются:

выпадение карбоната кальция из транспортируемой воды, агрессивное действие транспортируемой воды на внутреннюю поверхность металлических труб,

повышенное содержание железа, биологическое обрастание, выпадение взвешенных веществ.

К последствиям зарастания трубопроводов следует отнести прежде всего следующее:

- нарушение нормальной работы водоводов и водопроводных сетей из-за изменения коэффициента шероховатости труб;

- увеличение мощности насосов из-за зарастания живого сечения и преодоления возросшего гидравлического сопротивления;

- ухудшение качества транспортируемой воды (появление цветности, мутности, неприятного привкуса);

- снижение санитарно-гигиенического эффекта обеззараживания, в частности, хлорирования: вследствие высокой пористости и адсорбционной способности отложений остаточный хлор исчезает в течение 2 часов;

- нарушение режимов функционирования трубопроводной арматуры при её эксплуатации.

Учитывая, что ремонт, связанный с заменой трубопроводов, достаточно дорогой, его целесообразность вытекает из наличия крупных дефектов трубопровода, или его полного износа. Даже при наличии труб и финансовых средств на реконструкцию замена всех изношенных трубопроводов в г.Тольятти займет десятки лет.

2.4 Анализ преимущества использования мембранных технологий при подготовке питьевой воды из поверхностных источников

Достаточно много внимания в науке в сфере водоснабжения уделяется поиску новых перспективных альтернативных методов очистки воды, компактных и простых в эксплуатации по сравнению с традиционными методами. К ним следует отнести способы очистки воды с применением мембранных технологий на основе ультрафильтрации и обратного осмоса. Широкое внедрение мембранных процессов в практику стало возможно благодаря развитию науки о полимерах и использованию синтетических полимерных мембран.

В статье Харитонов А.С, Селезнева В.А и Филенкова В.М. "Применение технологии мембранной очистки воды в качестве альтернативы классической технологии водоподготовки"[34] написано, что в водоподготовке воды питьевого качества наибольшее распространение получили мембраны на основе ультрафильтрации, которые имеют значительное преимущество перед классической технологией водоподготовки и в ближайшие десятилетия мембранные технологии будут постепенно вытеснять и заменять традиционные технологии водоподготовки для очистки воды. В настоящее время по всему миру уже начали применять мембраны на сооружениях водоподготовки и очистки канализационных стоков.

Также о преимуществах мембранной технологии по сравнению с традиционными пишут Бойко Н.И., Одарюк В.А и Сафонов А.В в статье «Применение мембранных технологий в очистке воды»[18]. Высокая надежность сооружений очистки за счет использования мембран позволяет произвести глубокую очистку поверхностных, подземных и промышленных вод от загрязняющих веществ до показателей, удовлетворяющих требованиям СанПиН. Нанофильтрационные мембранные технологии на сегодняшний день предлагают наиболее рациональные и экономичные

способы обеспечения населения питьевой водой, качество которой соответствует требованиям СанПиН «Питьевая вода».

Конструктивные элементы технологического процесса и простота эксплуатации наночисточных мембранных технологий позволяют вывести на новый технический уровень уже имеющиеся водоподготовительные мощности, и обеспечивают существенное улучшение качества очищенной воды одновременно с модернизацией устаревающей производственной инфраструктуры.

К основным преимуществам мембранных технологий по сравнению с традиционными относятся стабильно высокое качество обработанной воды, полная автоматизация технологического процесса, низкое потребление химических реагентов.

Наночисточка и обратный осмос способны отвечать предъявляемым требованиям водоподготовки. В последнее десятилетие мембранные технологии активно развиваются, разрабатываются, осваиваются в производстве и успешно эксплуатируются.

Результаты эксперимента в своей статье «Оценка эффективности фильтров для доочистки питьевых вод в конечной точке потребления» изложили Тунакова Ю.А., Галимова А.Р. и Шмакова Ю.А.[32]. Наиболее эффективны оказались мембранные фильтры. Исследована эффективность различных систем очистки, таких как: мембранные, ионообменные и сорбционные системы в условиях мягкой водопроводной воды от поверхностных источников водоснабжения. Показано, что эффективность многих фильтров систем при очистке жесткой воды снижается. Установлено, что для очистки от катионов достаточно эффективными являются полимер содержащие ионообменные фильтры, которые также обеспечивают достаточную степень доочистки питьевой водопроводной воды от солей жесткости. Установлено, что многоступенчатые фильтры обратного осмоса очищают питьевую воду любой минерализации (Волжский, Азинский

водозаборы) от всех анализируемых металлов. Средняя эффективность составила 89%, достигая 99% (по железу).

Таблица 2.8 – Сравнение средней селективности мембран нанофильтрации и обратного осмоса.

	мембраны нанофильтрации	мембраны обратного осмоса
Кальций (Ca^{2+}) -	88%;	98,7%;
Магний (Mg^{2+}) -	91%	98,4%;
Натрий (Na^+) -	55%	95,1%;
Щелочность (HCO_3^-) -	86%	94,1%;
Сульфаты (SO_4^{2-}) -	57%	96,7%;
Хлориды (Cl^-) -	70%	95,1%;
Фосфаты (PO_4^{3-})	95%	99,8%
Жесткость карбонатная	92%	-
Жесткость общая	91%	-
Общий органический углерод	92%	-
Органические галогены	98%	-
Цветность	99%	-
Снижение общего солесодержания	66%	95,40%

Команда исследователей в США, штат Техас, исследуя различную очистку воды, используют полимерные мембранные фильтры для опреснения, повторного использования воды, обеззараживания и удаления мутности, микроорганизмов и химических веществ. Они считают полимерный фильтр - более дешевым выбором современных фильтров для воды, и наиболее реализуемых. Исследования на фундаментальные научные принципы предварительной фильтрации воды по-прежнему очень нужны, поэтому Национальный научный Фонд и Министерством внутренних дел США профинансировали несколько проектов, проведенных данной исследовательской группой.

Научно-исследовательский институт опреснения воды в Индии в г. Бхадагаре был основан Д. Неру и сегодня является одним из ведущих

мировых центров исследований в области обратного осмоса и ультрафильтрации. Центр оснащен химической лабораторией и опытно-промышленными технологическими линиями производства обратноосмотических и ультрафильтрационных мембран и аппаратов на их основе. Это позволяет центру быстро и эффективно использовать в практике водоочистки свои разработки: полимеры, мембраны, аппараты, установки, технологии.

2.5 Забивание и обратная промывка мембран

Проблема загрязнения мембран в настоящее время выходит на первый план. Развитие мембранной науки обусловлено огромными масштабами промышленного внедрения мембранных систем водоочистки. Если раньше цель предприятий была произвести мембраны и установки, продемонстрировав их преимущества перед традиционными системами водоочистки, то сейчас уже важно обеспечить надежность и экономичность их работы.

При работе мембранных установок происходит постепенное снижение их производительности. Старииков С.Е. в своей диссертации показал: «Мембраны осветления, используемые преимущественно для отделения взвешенных частиц, склонны к накоплению этих частиц на поверхности в виде слоя осадка, гидравлическое сопротивление которого добавляется к собственному сопротивлению мембраны и вскоре намного превосходит его; это выражается в быстром снижении проницаемости с течением времени.» [46]. На поверхности мембраны образуются отложения малорастворимых солей, микрочастицы взвесей, а также биопленка. Появление осадка наиболее интенсивно при нарушении технологического режима эксплуатируемого мембранного оборудования, а также системы предочистки воды.

При мембранной водоподготовке важнейшими являются следующие свойства органических соединений: гидрофильность, причины их

образования, распределение по молярному весу, заряд в водных растворах. При этом важно учитывать рН, а так же содержание солей и общую жесткость воды.

Для предотвращения отложений необходимо производить профилактические регенерационные промывки. Такие промывки производятся по следующим признакам:

- при снижении производительности мембранного фильтра на 10–15%;
- при увеличении сопротивления мембранного блока на 10–15%;
- при снижении проницаемости мембран на 10–15%;
- при истечении времени эксплуатации установки.

Повышенная химическая стойкость мембран (при рН 2–12), позволяет производить регенерацию кислотными, и щелочными реагентами. Применение тех или иных реагентов обусловлено характером загрязняющих веществ, присущих конкретному оборудованию с соответствующим типом мембран, и характеристиками исходной воды. Кислотные компоненты используются для удаления с мембран неорганических загрязнений – карбонатов и сульфатов кальция и магния, гидроокиси железа и алюминия. Щелочные композиции используются для удаления органических загрязнений, содержащих глинистые и биологические вещества, соединения кремния, гуминовых и фульвокислот.

Удаление образовавшейся биопленки проводится путем санитарной обработки обратноосмотической или нанофильтрационной установки. Для дезинфекции используются окислители – перекись водорода и надуксусная кислота – и неоокислители – формальдегид, глютеральдегид, четвертичные аммониевые основания, медный купорос. Из-за высокой токсичности используемых веществ необходима тщательная отмывка мембранного фильтра после санитизации.

Обратноосмотические и нанофильтрационные мембраны являются непроницаемыми для любых микроорганизмов. Вода после обработки на таких установках, при их правильном конструировании и эксплуатации,

является стерильной. С другой стороны, большая поверхность мембран, над которой концентрируются микроорганизмы, органические загрязнения и соли, является идеальным местом для их размножения, особенно при наличии на поверхности мембран слоя осадка. Размножаясь, микроорганизмы блокируют поверхность мембраны обратного осмоса или нанофильтрации, ухудшая ее селективность, и могут повреждать разделительный слой, снижая производительность. Особенно это характерно для ацетатцеллюлозных мембран.

Для предотвращения биозагрязнения мембранных установок обратного осмоса и нанофильтрации необходимо обеспечивать биологическую чистоту механических фильтров. Особенно интенсивное загрязнение оборудования происходит при работе с длительными остановками. Замечено, что при перерыве в работе в несколько суток, все фильтры установок водоподготовки начинают загрязняться. Для дезинфекции необходимо проведение комплекса мероприятий, включающих регенерацию и обработку дезинфицирующими составами.

Загрязнение мембран является важнейшей проблемой и главную роль в этом играют органические вещества, содержащиеся в природных водах. Загрязнение мембран зависит от материала мембраны, от типа органических соединений и состава воды, от параметров фильтрования - потока воды через мембрану и давления.

Расход воды через чистую мембрану зависит от следующих параметров:

- от давления: линейная зависимость в первой части кривой, участок АВ (до уплотнения мембраны под действием давления);
- от температуры: конвективный перенос воды в порах мембраны зависит от вязкости воды.

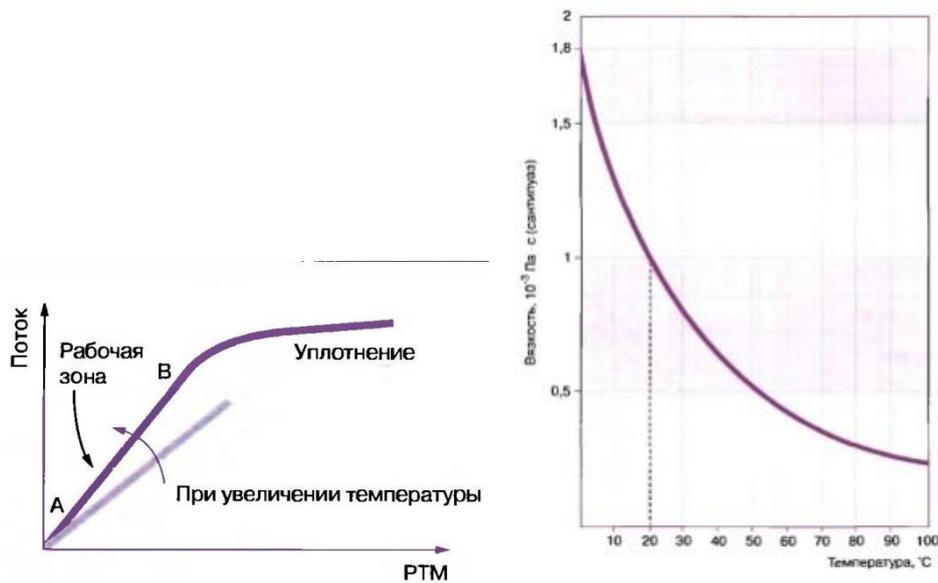


Рисунок 2.3 – Зависимость расхода воды от давления и температуры.

Проницаемость мембраны, или удельный поток через мембрану, измеряется в л/(м² · ч · бар). Это производительность, которую дает мембрана при температуре 20 °С и среднем трансмембранном давлении 1 бар.

Поток через мембрану или поток фильтрата (пермеата) выражают в л Дм² · ч). Падение скорости на мембране зависит от множества факторов и соответствующего состава загрязнений содержащихся в исходной воде.

Следует различать разность давлений на мембране. Поскольку давление внутри модуля меняется от входа к выходу (рис.), причем изменение давления ΔP не является пренебрежимо малым по сравнению с давлением на входе в мембрану P_a (часто ограничиваемым значением 0,3 бара, но не более 1,3 бара), необходимо определить величину среднего давления (PM):

$$PM = \frac{P_a + P_s}{2}$$

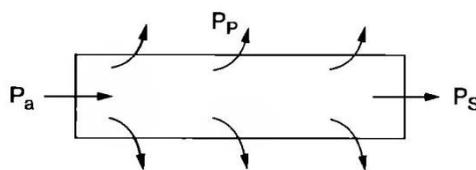


Рисунок 2.4 – Распределение давления в мембране.

Среднее трансмембранное давление (РМТ)- перепад (разность) между средними давлениями со стороны питательной воды на входе и со стороны фильтрата на выходе. Давление, прилагаемое для продавливания растворителя и компонентов, меньших, чем пороговая величина фильтрующей мембраны, сквозь поры фильтрующей мембраны. Трансмембранное давление может быть рассчитано по формуле:

$$PMT = \frac{P_a + P_s}{2} - P_p$$

Загрязнение мембран разделяют на обратимое (для восстановления первоначального состояния мембраны загрязнение удаляется при обратной или прямой промывке) и необратимое (удаляемое химическими промывками). В свою очередь обратная промывка может происходить под действием воды (ультрафильтрационные мембраны) или под действием воздуха (мембраны микрофльтрации). При эксплуатации мембранных систем стремятся свести к минимуму необратимое загрязнение, так как химические промывки ведут к сокращению срока службы мембранных элементов, а также удорожают стоимость очищенной воды.

Явление накапливания ионов и молекул в граничном слое мембраны, называемое концентрационной поляризацией мембраны, которая приводит к загрязнению мембран, характеризуется коэффициентом:

$$\psi = \frac{C_m}{C_e}$$

где:

C_m — концентрация соли в жидкости, находящейся в контакте с мембраной;

C_e — концентрация соли в жидкости, поступающей на обработку.

Из-за повышения концентрации у мембранной поверхности снижается ее селективность и удельная производительность. Причем, поскольку отношение концентраций растворенных веществ у поверхности мембраны и в объеме продукта экспоненциально возрастает (чем большее значение она принимает, тем быстрее растёт) с увеличением удельной

производительности, то концентрационная поляризация может явиться фактором, ограничивающим проницаемость мембран в процессах мембранного разделения. И усилия, направленные на создание новых высокопроизводительных мембранных аппаратов, могут оказаться напрасными, если одновременно не развивать способы ее эффективного снижения.

Эффект поляризации мембраны можно понизить путем интенсивного омывания внутренней (по направлению потока) стенки мембраны в целях уменьшения толщины граничного слоя и создания условий, благоприятствующих обратной диффузии, что приводит к снижению доли обессоленной воды, возвращающейся в исходную жидкость. В промышленных системах обессоливания значение коэффициента ψ стараются удерживать в диапазоне 1,05-1,4.

Процедура обратной промывки состоит в изменении направления прохождения воды через мембрану путем приложения давления со стороны пермеата. В результате такой процедуры скопившийся осадок отслаивается, и его фрагменты выносятся за пределы полого волокна (внутренняя пленка), а затем и за пределы модуля (внутренняя или внешняя пленка). Аналогично обратная промывка воздухом заключается в подаче давления в камеру пермеата в целях формирования пузырьков, под действием которых происходит отделение осадка.

В своей статье Петров А.Г. и Андрианов А.П. "Современное состояние вопроса очистки поверхностных вод с помощью ультрафильтрации"[26] выделяют недостатки применения ультрафильтрации, одним из которых является: снижение производительности мембран вследствие образования осадка и закупоривания пор. Для повышения эффективности работы ультрафильтрационных установок они предлагают: использовать мембраны с меньшим размером пор и применять циркуляционный режим работы с оптимальным подбором скоростей транзитного потока.

При обработке природных вод наблюдается возникновение биологического обрастания внутри мембранных модулей, однажды образовавшаяся биопленка в дальнейшем достаточно трудно удаляется обычными обратными промывками. Поэтому очень важно в процессе эксплуатации установок не допускать развития биообрастаний. Из всего спектра микроорганизмов, присутствующих в природных водах, на мембранах развиваются гуминовые вещества, бактерии, водоросли и грибы.

2.6 Анализ рынка мембран в водоподготовке

Мембраны постепенно занимают определенное значимое место в решении бытовых и промышленных задач. Связано это с тем, что нет необходимости в использовании реагентов. Российский рынок мембран на сегодняшний день более чем на 95% формируется за счет импорта мембран из Северной Америки, Европы и Японии. Основными конкурентными преимуществами производителя мембран можно назвать: качество выпускаемой продукции (номинальные характеристики и долговечность), ассортимент (различные типы фильтрации, специальные мембраны, модули), наличие сбытовой сети в виде активно работающих на рынке производителей фильтрационного оборудования и инжиниринговых компаний.

Мембранная фильтрация является инновационной технологией на мировом рынке очистки жидких и газовых сред. История мембранной фильтрации насчитывает уже более 70 лет. До недавнего времени в силу высокой стоимости мембраны использовались преимущественно в научных исследованиях и в сфере высоких технологий (электроника, биотехнологии). По мере разработки новых технологий производства, прежде всего, полимерных мембран, их себестоимость постепенно снижалась. В число потребителей мембран попали промышленные предприятия, муниципальные системы водоподготовки и водоотведения, а впоследствии и рядовые пользователи систем очистки воды из-под крана.

Российский рынок мембран уже прошел стадию становления и на сегодняшний день является сложившимся. По итогам 2009 года объем российского рынка мембран превысил 920 тыс. кв. м в натуральном выражении или 23 млн. долл. в денежном выражении. Ежегодные темпы роста оцениваются в 10–15%, что обусловлено повышением интереса к технологии со стороны потребителей как бытовых фильтров, так и промышленных систем водоподготовки, водоотведения, переработки отходов производства, специфических процессов в пищевой, химической, нефтегазовой отраслях.

В развитии водоподготовки для энергетики и крупной промышленности значимым событием явилось внедрение мембранных технологий, в процессе которых не участвуют реагенты которые оказывают негативное влияние, но в то же время мембраны имеют высокую эффективность при очистке поверхностных вод.

В начале 60-х годов прошлого века профессор Ю.И. Дытнерский демонстрировал свойства мембранных пленок разделять жидкость, хотя стоит отметить, что отношение научного сообщества было весьма критическим и недоверчивым, и прежде всего из-за небольшой производительности. Чуть позже появился американский патент, в котором авторы Лоэб и Соурираджан показали, что мембрана должна быть двухслойной с очень тонкой пленкой, которая и обеспечивает эффект разделения, а толстый нижний слой служит лишь поддерживающим звеном и не имеет гидравлического сопротивления.

Мировой мембранный рынок растет на 8-12% ежегодно последние 50 лет. Полимерные мембраны занимают около 80 % рынка, керамические — около 15 %.

В России существует программа «Чистая вода»[42]. Главная цель этой программы – обеспечение населения питьевой водой, соответствующей требованиям безопасности и безвредности, установленным в технических регламентах и санитарно-эпидемиологических правилах. Задача,

поставленная программой для достижения указанной цели - модернизация систем водоснабжения. Поэтому развитие рынка мембран — задача государственная. Россия существенно отстает от общемировых тенденций в использовании мембран в водоподготовке, водоочистке и разделении смесей. Есть все основания предполагать, что это отставание будет рано или поздно преодолено: у мембранных методов нет конкурентов по эффективности и стоимости. Сравнивая отношение объема рынка мембран к объему ВВП развитых европейских стран, а также с рынком США, получаются достаточно стабильные соотношения. Россия по этому показателю резко отстает. Надо отметить, что сегодня российский мембранный рынок составляет не более 1% мирового, и пока привлекательность его больше потенциальная. Потребность России в мембранах покрывается отечественными компаниями на 2–3 %. Основным фактором, тормозящим развитие мембранного рынка, является неосведомленность, недостаточная изученность мембранных методов очистки воды, незначительный практический опыт их применения, разнообразие состава и качества природных вод. За последние годы мембранные процессы сильно изменились, что отразилось как на внешнем дизайне, так и на возможностях процессов. Развитие их идет чрезвычайно интенсивно — технологии упрощаются, совершенствуются мембраны, аппараты, установки, расширяются области применения: для каждого типа воды, для каждого случая применения мембран разрабатывается собственный технологический процесс. Поэтому исследования, направленные на определение эффективности в области использования мембранных технологий в питьевом водоснабжении неоспоримо представляют большую научную и практическую ценность.

2.7 Выводы по главе 2

1. Произведена оценка состояния качества воды в поверхностном источнике и в системе водоснабжения. В Куйбышевском водохранилище

наблюдаем превышение показателей ПДК бихроматной и перманганатной окисляемости, а также показателей таких загрязняющих веществ как: медь, цинк, свинец и кадмий.

В связи с ухудшением качества природных вод, связанных с загрязнением водоисточников и повышением требований к воде, традиционные методы очистки воды во многих случаях не могут обеспечить получение воды необходимого качества, соответствующего СанПиН «Питьевая вода», а сложные технологические схемы удорожают и усложняют эксплуатацию сооружений.

2. Проведен анализ и сравнение методов обработки природной воды. Анализ технологических схем в различных городах и странах показал, что чаще всего технологические схемы выглядят следующим образом: обеззараживание, коагулирование, смешение, отстаивание, фильтрование и затем вторичное обеззараживание. При этом методы обеззараживания в городах и странах разные: ультрафиолетовое обеззараживание, озонирование, хлорирование.

В мировой практике питьевого водоснабжения и в России проявляется интерес к мембранным технологиям.

3. Решить проблему качества питьевого водоснабжения путем изменения одной части этого комплекса будет являться нецелесообразным. В связи с вышеизложенным необходимо задуматься о совершенствовании существующей в Тольятти технологической схемы подготовки воды. Проблема может быть решена использованием мембранных технологий.

4. Основная проблема при очистке природных вод методом нанофильтрации является забивание мембран, поэтому необходимо регулярно контролировать и проводить мероприятия по очистке мембранных элементов.

Глава 3 РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ПРИМЕНЕНИЮ МЕМБРАННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ДЛЯ ОЧИСТКИ ПРИРОДНОЙ ВОДЫ В АВТОЗАВОДСКОМ РАЙОНЕ

3.1 Обоснование необходимости использования мембранных технологий для очистки природной воды

Ухудшение санитарно-гигиенического состояния Куйбышевского водохранилища, повышение требований к качеству питьевой воды (СанПиН 2.1.4.1074-01 «Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. Гигиенические требования к обеспечению безопасности систем горячего водоснабжения.») и сложившаяся экономическая ситуация в стране, обуславливают необходимость создания новых и усовершенствования существующих технологий очистки природных вод. Масштабность проблемы по гарантированному обеспечению Автозаводского района г.Тольятти чистой питьевой водой определяет необходимость разработки технологических решений по совершенствованию технологической схемы. Очистные сооружения воды для питьевых нужд и технических целей являются важным звеном в системе водоснабжения и от их работы зависит надежное обеспечение водопотребителей водой соответствующего качества.

Совершенствование и модернизация станции подготовки играет важную роль в улучшении качества питьевой воды. Качество воды водоисточника имеет тенденции к ухудшению. На сегодняшний день часть сооружений и трубопроводов системы водоснабжения имеет значительный физический и моральный износ. Если полная замена комплекса водоподготовки не представляется возможной из экономических соображений, то возможен вариант очистки части питьевой воды для нужд населения.

Проектная производительность станции водоподготовки питьевой воды составляет 290 тыс. м³/сут. В соответствии с балансовой схемой

водоснабжения и водоотведения ООО «АВК» на 2017-2022гг водозабор природной воды с Куйбышевского водохранилища составляет 110,5 тыс.м³. Далее на очистные сооружения воды поступает около 90 тыс. м³; с очистных сооружений на хозяйственно-питьевые, производственные и противопожарные нужды расходуется 86 тыс. м³. Из них питьевая вода на нужды населения г.о. Тольятти составляет 45,5 тыс. м³. Это означает, что из всего объема забираемой воды всего 41,2% составляет питьевая вода для нужд населения.

На рисунке 3.1 представлена балансовая схема водоснабжения и водоотведения ООО «Автоград-Водоканал» на 2017-2022г, где указаны все поступающие и сбрасываемые объемы воды.

Следующим шагом, необходимо проанализировать на какие нужды расходуется вода в быту и какой процент используемой воды, должен отвечать предъявляемым требованиям к качеству питьевой воды.

Для примера можно привести такие данные: на все нужды в сутки один человек расходует в среднем 150—200 л воды; столичный житель 200—300 л; житель Москвы 500—600 л. в сутки. Всего лишь 3% воды мы пьем и используем для приготовления пищи и это обязательно должна быть вода питьевого качества; 10% расходуется на мытье посуды, и для этого также требуется вода высокого качества; 12% занимает стирка, конечно, плохое качество воды может сказаться на бытовой технике и со временем может привести к ее поломке. Итого получается всего 25% воды, используемой в быту, должны отвечать предъявляемым требованиям к качеству питьевой воды. Основной расход воды человеком приходится на умывание, ванну и туалет, что составляет 67%. В остатке имеем 8% на мытье полов и полив цветов.

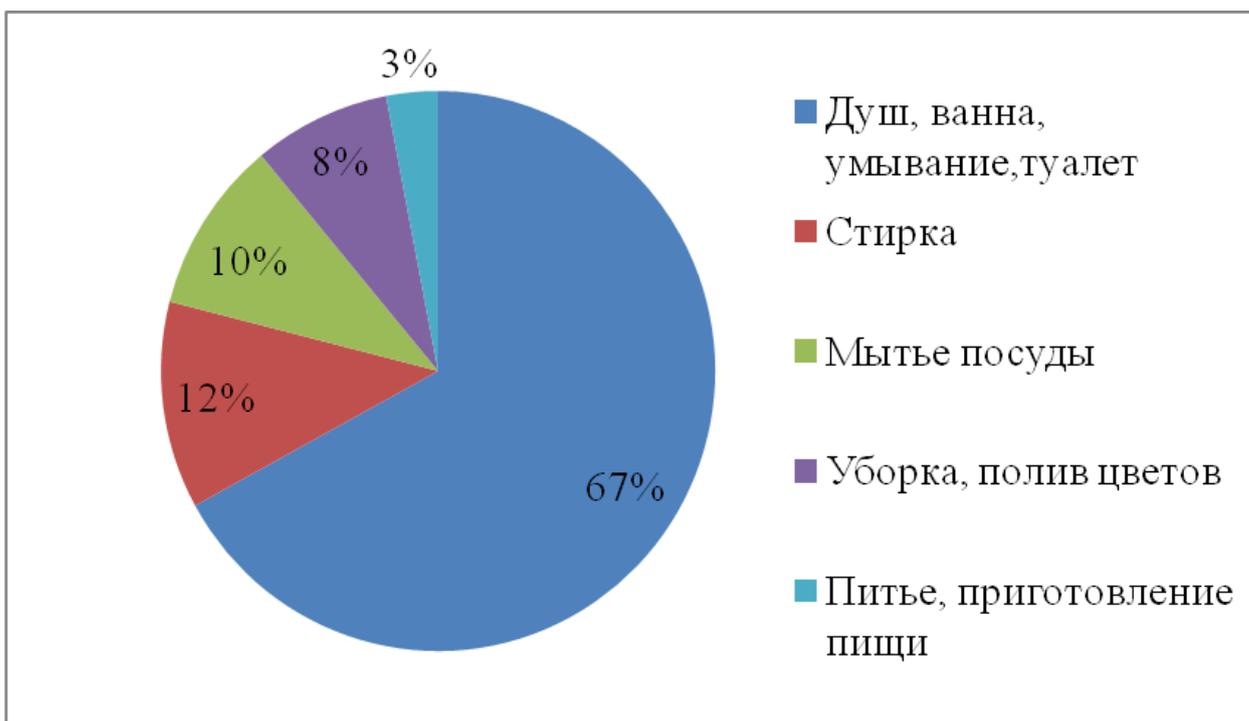


Рисунок 3.2 – Диаграмма расхода воды в быту.

Необходимо принять технические решения, направленные на улучшение качества воды применение которых должно обеспечить эффективное решение проблем качества питьевой воды.

Усиление антропогенных нагрузок на поверхностный водоисточник водоснабжения вызвало необходимость пересмотреть технологическую

схему в целях улучшения качества воды. Технологическая схема должна основываться с одной стороны на экономичности, а с другой стороны на надежности и экологичности.

3.2 Изменение технологической схемы очистки воды

Основные требования к разработке: дополнить технологическую схему мембранами нанофильтрации. Применение мембранных технологий в технологической схеме для очистки воды питьевого качества должны:

- обеспечить повышенную защиту от попадания в питьевую воду природных примесей, и примесей антропогенного характера:

Для повышения степени задержания органических примесей и более эффективного снижения цветности используют предварительное коагулирование примесей исходной воды перед подачей ее на нанофильтрационные установки. Исследуя технологическую схему подготовки воды питьевого качества в г.Тольятти, отмечаем, что в самом начале технологической схемы присутствует обеззараживание воды ультрафиолетовыми лучами, далее коагулирование, отстаивание и фильтрование, таким образом, учитывая размеры пор нанофильтрационных установок во избежание забивания мембран, приходим к выводу, что мембранные элементы необходимо располагать в технологической схеме именно после скорых фильтров. В таком случае методы мембранной обработки воды микрофильтрация и ультрафильтрация теряют смысл в данной системе. Однако, стоит отметить, что на мембраны нанофильтрации негативное воздействие оказывает хлор, который разъедает ее тонкий слой, следовательно мембранные элементы необходимо размещать в технологической схеме до хлораторной установки;

- обеспечить гибкость в управлении процессами водоочистки в различные периоды изменения качества воды:

Для того, чтобы обеспечить гибкость в управлении процессами водоочистки в различные периоды изменения качества воды необходимо

некоторый объем воды направить по обводной линии через мембраны нанофильтрации. При этом необходимо предусмотреть отключающую арматуру и обратный клапан. 30% от объема воды, подаваемой на нужды населения (45,5 тыс.м³), составляют 13,6 тыс.м³;

- способствовать экономичному расходованию электроэнергии:

Идея состоит в том, чтобы использовать наименьшее возможное давление. Стоит напомнить, что рабочее давление мембран обратного осмоса находится в пределах от 12 до 70 бар, а ультрафильтрационные мембраны работают при давлениях от 1 до 4,5 бар. При этом нанофильтрационные мембраны имеют промежуточное положение с рабочим давлением от 3,5 до 20 бар;

- обеспечить минимальное количество химических реагентов:

Процесс мембранной очистки воды практически не требует использование химических реагентов, а расположение мембранных элементов ближе к концу технологической схемы поможет максимально использовать методы предварительной очистки воды от грубодисперсных примесей и органических растворенных веществ.

Учитывая вышеизложенное, технологическая схема принимает вид: обеззараживание воды ультрафиолетом, коагулирование, отстаивание, фильтрование, мембраны нанофильтрации через обводную линию, обеззараживание хлором.

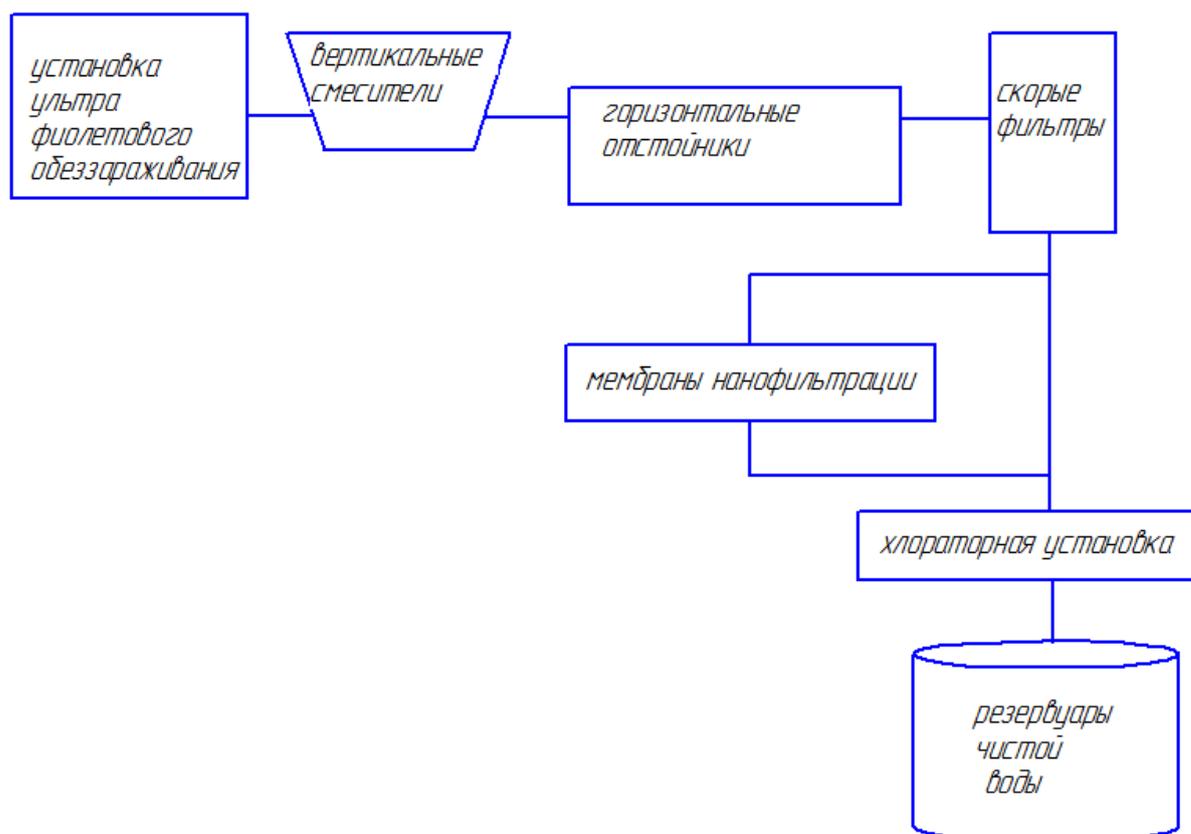


Рисунок 3.3 – Технологическая схема подготовки воды с применением мембран нанофильтрации.

При этом предусмотреть мембраны с производительностью не менее 50м³/сут. К рассмотрению принимаем мембранные элементы FILMTEC NF270-400. Технические характеристики данных нанофильтрационных элементов следующие: диаметр 201мм, длина 1016мм, производительность 55,6м³/сут. При заданных технических характеристиках и условии установки 12 модулей в одной установке число необходимых установок для обеспечения очистки 13,6 м³/сут составляет 20 единиц. На рисунке ниже изображен внешний вид и компоновка мембранного модуля с горизонтально расположенными мембранами:

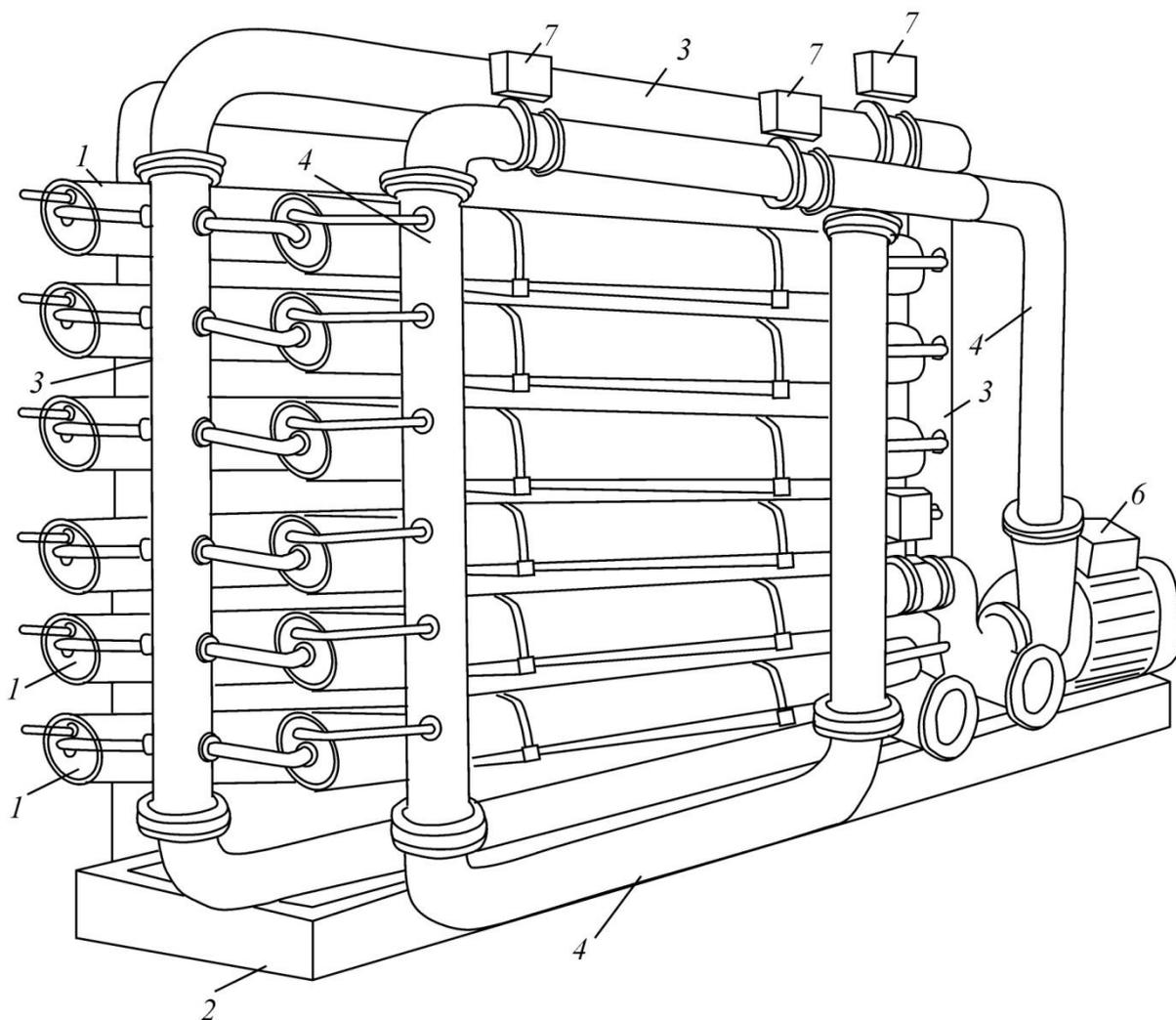


Рисунок 3.4 – Внешний вид мембранного модуля из 12 мембран

1 – мембранные аппараты; 2 – рама; 3 – трубопровод очищенной воды; 4 – трубопровод исходной воды; 5 – промывной насос; 6 – подающий насос; 7 – задвижки с электроприводом.

Наночелчтрация используется для удаления жесткости и органических соединений. Метод похож на обратный осмос, но гораздо экономичнее, потому что рабочее давление гораздо ниже, чем у обратного осмоса. Фильтры с более мелкими порами требуют большего давления, чтобы протолкнуть воду, и, следовательно, больше насосов и повышенный расход энергии.

Таблица 3.1 – Ожидаемое значение показателей воды при использовании мембран нанофильтрации.

Показатель качества	Единица измерения	ПДК	Факт 2017	Ожидаемое значение показателей воды при использовании мембран нанофильтрации
Железо	мг/л	0,3	0,18	0,126
Цветность	градусы	35	18,00	12,6
рН	ед. рН	6,5-8,5	8,50	5,95
Окисляемость перманганатная	мгО/дм ³	7	4,60	3,22
Мутность	мг/дм ³	20	0,20	0,14
Растворенный кислород	мг/дм ³	4	3,00	2,1
Марганец	мг/дм ³	0,1	0,05	0,038

Установка для нанофильтрации воды, используемая при водоочистке, является довольно сложной системой, основные функционирующие элементы которой представлены селективной мембраной и насосом, подающим воду в корпус фильтра для осуществления нанофильтрации воды. Подробнее разберем свойства, особенности и задачи нанофильтрационной установки. Установка нанофильтрации включает:

1. Насос. Основная задача насоса для нанофильтрации воды заключается в поддержании необходимого для данного процесса давления в системе. Если уровень давления низкий, или, наоборот, избыточный возникает риск повреждения мембраны. Насос установки для нанофильтрации воды, представляет собой соединительное устройство между водопроводом и корпусом фильтра. В водопровод данный насос монтируют посредством специальных патрубков, при этом особое внимание уделяется герметичности соединения, поскольку именно негерметичность может послужить причиной отклонения необходимого уровня давления в корпусе установки для нанофильтрации воды.

2. Корпус установки для нанофильтрации, который является прочной оболочкой, внутри которой размещена мембрана для нанофильтрации. Как правило, для того, чтобы изготовить корпус установки для нанофильтрации воды, используют довольно прочный пластик, также можно использовать и альтернативные варианты. Материал, из которого изготовлен корпус установки для нанофильтрации, непременно должен отличаться устойчивостью к повышенным температурам, поскольку данное свойство обеспечивает возможность использования установки для нанофильтрации в системе горячего водоснабжения.

3. Мембрана установки для нанофильтрации воды. Это тонкая композитная пленка, из неорганических материалов, состоящая из двух слоев. Первый слой мембраны является тонким слоем сплошного материала, который принимает участие в активированной диффузии. Второй слой мембраны, который еще называют подложкой, является более грубым пористым материалом, служащим для укрепления первого слоя мембраны. Затем вода проникает сквозь поры мембраны нанофильтрации.

Следует отметить, что за установкой для нанофильтрации необходим постоянный уход и регулярное обслуживание. В целях использования установки для нанофильтрации воды необходимо соблюдать правила эксплуатации оборудования. Мембрана является основным элементом установки для нанофильтрации, она чувствительна к любому воздействию внешней среды. Негативное воздействие на мембраны нанофильтрации могут оказать песок, ржавчина, и глина. Эффективность может потеряться также за счет механических повреждений при перепаде давления в системе. Это и многие другие факторы могут привести к потере свойств мембраны и необходимости восстановления установки для нанофильтрации воды. Изначально засоренная мембрана обеспечивает двойную фильтрацию, поскольку сквозь налипшие частицы загрязнителя просачивается только чистая вода, тем не менее со временем мембрана для нанофильтрации полностью засоряется. Для того чтобы сохранить работоспособность

установки для нанофильтрации воды, следует периодически промывать мембрану чистой водой, чтобы очистить ее поверхность от слоя частиц загрязнителя.

Для того чтобы предотвратить механические и химические повреждения, вызванные загрязнением воды, перед установкой прибора для нанофильтрации воды следует устанавливать фильтры механической очистки.

3.3 Расчет установок обратного осмоса и нанофильтрации

Для того, чтобы грамотно запроектировать и рассчитать необходимое количество мембран, химический состав фильтрата, степень очистки, количество промывок и многие другие свойства и качества существует множество различных методов и программ расчета. Технологические расчеты обратноосмотических и нанофильтрационных процессов разделения служат основой, которые:

- позволяют грамотно проектировать установки промышленного назначения,
- дают рекомендации по оптимальному режиму эксплуатации, позволяющему получить требуемое качество воды при минимуме эксплуатационных затрат,
- определяют время работы до проведения профилактических мероприятий и количество используемых реагентов.

Исходными данными для расчетов служат анализы состава воды и характеристики источника водоснабжения, требования к производительности установки и качественным показателям пермеата, а также существующие ограничения по водопотреблению и водоотведению, энергоснабжению и возможностям применения технологий предварительной обработки воды.

В результате расчетов определяются: рабочее давление, количество и тип применяемых мембранных элементов, архитектура установки, технология подготовки воды, энергопотребление установки, состав

пермеата и концентрата и их расход, оптимальное значение гидравлического КПД, необходимость применения и расчетные дозы потребления реагентов (кислот, щелочей, ингибиторов солеотложения).

Программы расчета позволяют в зависимости от состава исходной воды (фильтрата) выбрать мембраны, обеспечивающие оптимальный состав воды, соответствующий требованиям СанПиН, а также выбрать оптимальные значения рабочих параметров мембранных установок (величины рабочего давления и выхода фильтрата). В зависимости от состава исходной воды меняется и скорость образования на мембранах осадков (карбоната кальция, гидроокиси железа, коллоидных и взвешенных веществ, органических веществ). Программы дают прогноз снижения производительности установки с течением времени и изменения показателей качества фильтрата, что позволяет определить продолжительность работы установки до «проскока» нежелательных соединений в фильтрат. Позволяют быстро и легко выполнить предварительные расчеты показателей работы элементов в конкретных условиях. Для оценки работы обратноосмотических установок необходимо делать несколько вариантов расчетов с различными параметрами.

Фирмы – производители мембранных аппаратов (элементов) - Filmtec, Hydranautics – предлагают покупателям компьютерные программы, помогающие, произвести расчет схемы оптимального гидравлического распределения и определить химический состав фильтрата исходя из заданных характеристик установки.

Программы, разработанные WATERLAB для расчета установок нанофильтрации и обратного осмоса, отличаются возможностью прогноза работы установок и подбора количества потребляемых реагентов.

WaterLab - Ввод данных для технологического расчета установки

ИСХОДНЫЕ ДАННЫЕ
для расчета параметров системы очистки воды WATERLAB

Введите:

Кальций Са, мг-экв/л, (0-30)

Магний Mg, мг-экв/л, (0-30)

SO₄, мг-экв/л, (0-30)

Хлор Cl, мг-экв/л, (0-100)

HCO₃, мг-экв/л, (0-20)

pH (5-9)

Производительность Q м³/час

Рабочее давление P бар

8 - 16 Наночистота

8 - 16 Низконапорный обратный осмос

16 - 20 Низконапорный обратный осмос

25 - 30 Обратный осмос среднего давления

30 - 50 Высоконапорный обратный осмос

Тип аппаратов

4040

8040

Выход фильтрата %

0.3

0.5

0.55

0.6

0.75

(Q фильтрата/Q исходной воды)

Количество аппаратов в установке N

Цветность Ц, градусы, (10-200)

Мутность, мг/л, (0-50)

Железо общее Fe, мг/л, (0-10)

Тип исходной воды

поверхностная

артезианская

из городского водопровода

Рисунок 3.5 – Программа WaterLab

Программа ROSA, разработанная компанией «Dow Chemical». Программа расчета установок обратного осмоса и нанофильтрации, позволяет разработчикам и проектировщикам легко и просто прогнозировать рабочие показатели и эксплуатационные затраты на обслуживание установок в тех или иных рабочих условиях. Чтобы разработчики и проектировщики располагали максимально полной и достоверной информацией, ROSA содержит интерактивную техническую базу данных. В случае принятия решения о применении ингибиторов солеотложения обязательным требованием является проведение дополнительного технологического расчета процесса ингибирования.

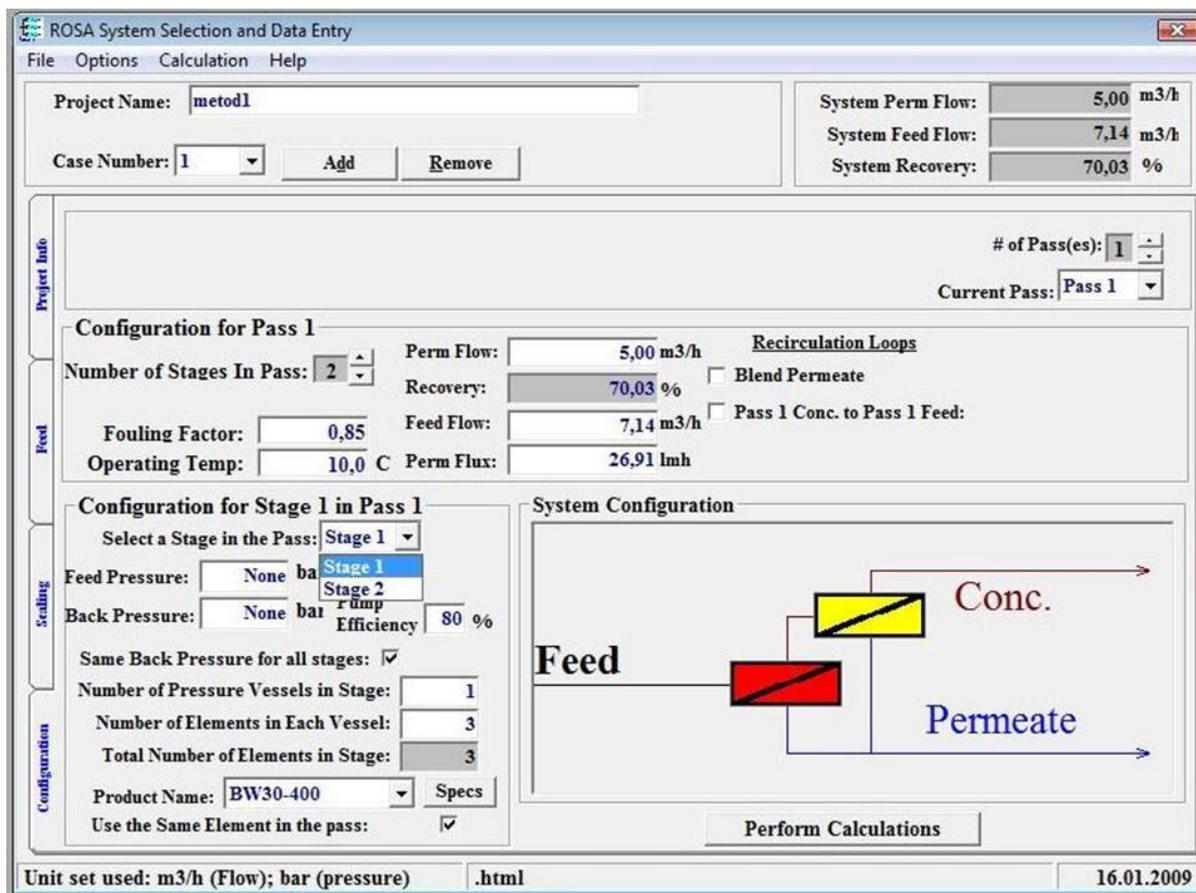


Рисунок 3.6 – Программа ROSA

Отметим, что из-за большего разброса свойств наночисточных мембран и их зависимости от конкретного состава питательной воды проектирование установок, использующих технологию наночисточной мембранной очистки, может потребоваться, помимо расчетов, и проведение полномасштабных пилотных испытаний – особенно, если потребителю необходимы гарантии определенного состава пермеата и концентрата.

3.4 Выводы по главе 3

1. Исследуя балансовую схему водоснабжения и водоотведения, выяснилось, что питьевая вода на нужды населения г.о. Тольятти составляет 45,5 тыс. м³.
2. Проанализировано на какие нужды расходуется вода в быту.
3. Выбраны и обоснованы технологические решения с применением мембранных технологий для повышения эффективности очистки воды в технологической схеме водоподготовки для Автозаводского района

г.Тольятти. Внедрение мембран должно обеспечить ряд основных требований, в результате исследования которых определено место в технологической схеме подготовки воды питьевого качества в г.Тольятти для мембран нанофильтрации.

4. Таким образом технологическая схема принимает вид: обеззараживание воды ультрафиолетом, коагулирование, отстаивание, фильтрование, мембраны нанофильтрации через обводную линию, обеззараживание хлором.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1 Проведен анализ и сравнение методов обработки природной воды. Анализ технологических схем в различных городах и странах показал, что чаще всего схемы имеют: обеззараживание, коагулирование, смешение, отстаивание, фильтрование и затем вторичное обеззараживание. При этом методы обеззараживания в городах и странах разные: ультрафиолетовое обеззараживание, озонирование, хлорирование. В мировой практике питьевого водоснабжения и в России проявляется интерес к мембранным технологиям.

2 Произведена оценка состояния качества воды в поверхностном источнике и в системе водоснабжения. В Куйбышевском водохранилище наблюдаем превышение показателей ПДК бихроматной и перманганатной окисляемости, а также показателей таких загрязняющих веществ как: медь, цинк, свинец и кадмий.

3 Выбраны и обоснованы технологические решения с применением мембранных технологий для повышения эффективности очистки воды в технологической схеме водоподготовки для Автозаводского района г.Тольятти. Внедрение мембран должно обеспечить ряд основных требований, в результате исследования которых определено место в технологической схеме подготовки воды питьевого качества в г.Тольятти для мембран нанофильтрации. Предложена технологическая схема, которая имеет вид: обеззараживание воды ультрафиолетом, коагулирование, отстаивание, фильтрование, мембраны нанофильтрации через обводную линию, обеззараживание хлором.

4 Литературный обзор показал, что при мембранном фильтровании используется минимум вводимых в воду химических реагентов. Основная проблема при очистке природных вод методом нанофильтрации является забивание мембран, поэтому необходимо регулярно контролировать и проводить мероприятия по очистке мембранных элементов.

Основные положения диссертации опубликованы в 2 статьях автора:

1. Меркурьева А.О. Обоснование использования мембранных технологий для очистки природной воды // Материалы XV международной научно-практической конференции «Природноресурсный потенциал, экология и устойчивое развитие регионов России» / МНИЦ Пензенский ГАУ. – Пенза: РИО ПГАУ, 2017. – С.55-60).
2. Меркурьева А.О. Технологические схемы обработки воды поверхностных источников водоснабжения (мировой опыт) // Научно-практическая конференция «Студенческие дни науки в ТГУ» г.Тольятти, 3-29 апреля 2017 Сборник студенческих работ. – Тольятти, 2017. – С.25-27)

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. ГОСТ 2761-84. Источники централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения. Гигиенические, технические требования и правила выбора (с Изменением N 1). Государственный стандарт союза ССР.
2. СП 31.13330.2012 Водоснабжение. Наружные сети и сооружения. Актуализированная редакция СНиП 2.04.02-84 (с Изменениями № 1,2) [Электронный ресурс]. –Введ. 2013-01-01.- Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/1200093820>.
3. ГН 2.1.5.689-98 Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. Минздрав России, Москва, 1998.
4. Розенберг Г.С., Выхристюк Л.А. Куйбышевское водохранилище (научно-информационный справочник) / Отв. ред. Г.С. Розенберг, Л.А. Выхристюк. - Тольятти: ИЭВБ РАН, 2008. – 123 с.
5. Degremont / Технический справочник по обработке воды СПб.: Новый журнал, 2007. — 920 с.
6. Baker R.W. Membrane technology and applications. 2nd edition / Wiley, 2004. - 538 с. На англ. яз.
7. Беликов С.Е. Водоподготовка: Справочник. /Под ред. д.т.н., действительного члена Академии промышленной экологии С.Е.Беликова. М.: Аква-Терм, 2007. — 240 с.
8. Брок Т. Мембранная фильтрация. Пер. с англ. - М.: Мир, 1987. — 464 с.
9. Дытнерский Ю.И. Баромембранные процессы. Теория и расчет. Монография серии «Процессы и аппараты химической и нефтехимической технологии» — М.: Химия, 1986., — 272 с., Табл. — 16, Ил. — 139, Библ.с. — 255 назв., Dpi300, навигатор.
10. Мулдер М. Введение в мембранную технологию / пер. с англ. М.: Мир, 1999. - 350 с.

11. Хараева Г.И. Баромембранные процессы. Учебное пособие / Под ред. Хараева Г. И. - Улан-Удэ: Изд-во ВСГТУ, 2005. - 126 с.
12. Leslie Lee Microfilters, major results. / Leslie // Journal H2O, fall-2017.
13. Абдуллин И.Ш. Тенденции развития рынка композиционных полимерных мембран. / Абдуллин И.Ш., Ибрагимов Р.Г., Зайцева О.В, Парошин В.В. // Журнал Вестник Казанского технологического университета. 2013г.
14. Абдуллин И.Ш. Современные методы изготовления композиционных мембран. / Абдуллин И.Ш., Ибрагимов Р.Г., Зайцева О.В, Парошин В.В. // Журнал Вестник Казанского технологического университета. 2013г.
15. Андрианов А.П. Исследование и оптимизация работы установок очистки воды методом ультрафильтрации. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук МГСУ. 2003г.
16. Березин И.И. Оценка качества воды хозяйственно-питьевого водоснабжения г.о. Самара. / Березин И.И, Мустафина Г.И. // Известия Самарского научного центра Российской академии наук, том 12, №1(8), 2010.
17. Березин И.И. Региональные особенности химического состава питьевой воды хозяйственно-питьевого водоснабжения города Самары. / Березин И.И, Мустафина Г.И. // Известия Самарского научного центра Российской академии наук, том 13, №1(8), 2011.
18. Бойко Н.И. Применение мембранных технологий в очистке воды. / Бойко Н.И., Одарюк В.А., Сафонов А.В. // Журнал Технологии гражданской безопасности. 2014г.
19. Гафуров Н.М. Общие сведения о мембранной технологии очистки воды / Гафуров Н.М., Кувшинов Н.Е.// Международный научный журнал «Инновационная наука» №4/2016 ISSN 2410-6070, 2016.
20. Громов С.Л., Федосеева Е.Б. Мембранные технологии для очистки воды в пищевой промышленности. ЗАО «НПК Медиана-Фильтр»

21. Исакова О.Н. Санитарно-гигиеническая оценка качества воды централизованного водоснабжения города Самары. / Исакова О.Н., Сазонова О.В., Егорова Ю.А., Бедарева Л.И., Березин И.И., Сухачева И.Ф., Вистяк Л.Н. // Известия Самарского научного центра Российской академии наук, том 16, №5(2), 2014.
22. Ландырев А.М. Повышение эффективности работы микропористой мембраны в системах водоподготовки промышленных предприятий. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук РХТУ им. Менделеева. 2016г.
23. Назаров В.Д. Очистка природных вод от бария и солей жесткости. / Назаров В.Д., Назаров М.В., Осипова А.А., Димов К.В., Дремина М.А. // Журнал Градостроительство и архитектура Т.7, №2, 2017г.
24. Павлинова И.И. Совершенствование методов биотехнологии в строительстве и эксплуатации систем водоснабжения и водоотведения : аналит. исслед. / И.И.Павлинова, Л.С.Алексеев, М.А.Неверова ; М-во образования и науки Росс. Федерации, Моск. гор. строит. ун-т. Москва : МГСУ, 2014. 152 с. (Библиотека научных разработок и проектов НИУ МГСУ).
25. Первов А.Г. Международные форумы 2010г. в области очистки воды с применением мембранных технологий. / А.Г.Первов // Журнал Водоснабжение и санитарная техника №5, 2011г.
26. Первов А.Г. Современное состояние вопроса очистки поверхностных вод с помощью ультрафильтрации. / А.Г.Первов, А.П.Андрианов // Журнал Вестник МГСУ. 2010г.
27. Первов А.Г. Прогноз показателей работы нанофильтрационных мембран и выбор оптимальных доз реагентов при эксплуатации мембранных установок для получения питьевой воды. / Первов А.Г., Ефремов Р.В., Рудакова Г.Я.//
28. Первов А.Г. Оптимизация использования процесса нанофильтрации при подготовке воды питьевого качества. Критические

технологии. / Первов А.Г., Ефремов Р.В., Андрианов А.П., Макаров Р.И. // Мембраны, 3 (23), 3-13, 2004г.

29. Садовский Л.И. Обзор современных технологий водоподготовки и водоочистки на примере внедрения мембранных систем и реагентных программ. / Садовский Л.И., АлиакбярOVA А.И. // Журнал Экономика и предпринимательство, №9, 2016.

30. Сайриддинов С.Ш. Анализ проблемы водоснабжения и водоотведения в Поволжье и обоснование ее решения программными методами. / Сайриддинов С.Ш., Селезнев В.А., Селезнева А.В. // Журнал Вестник СГАСУ. Градостроительство и архитектура. №4(21), 2015г.

31. Свитцов А. Мембранные технологии в России / А. Свитцов // Журнал The Chemical Journal, 2010.

32. Тунакова Ю.А. Оценка эффективности фильтров для доочистки питьевых вод в конечной точке потребления. / Тунакова Ю.А., Галимова А.Р. и Шмакова Ю.А. // Журнал Вестник Казанского технологического университета. 2012г.

33. Френкель В.С. Мембранные технологии: прошлое, настоящее и будущее (на примере Северной Америки) / В.С.Френкель // Журнал Водоснабжение и санитарная техника №8, 2010

34. Харитонов А.С. Применение технологии мембранной очистки воды в качестве альтернативы классической технологии водоподготовки. / Харитонов А.С, Селезнев В.А и Филенков В.М. // Журнал Вестник НГИЭИ. 2014г.

35. Шаповалов Д.А. Исследование и оптимизация режимов работы обратноосмотических установок в задачах построения ВПУ для ТЭС. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук Национальный исследовательский университет МЭИ. 2016г.

36. HSY [Электронный ресурс], режим доступа: www.hsy.fi. –Загл. с экрана

37. City of Dallas [Электронный ресурс], режим доступа: dallascityhall.com. –Загл. с экрана.
38. Вода в Японии [Электронный ресурс], режим доступа: <http://www.nippon.com/ru/views/b06301>. –Загл. с экрана.
39. ГУП «Водоканал Санкт-Петербурга». Водоснабжение. Технологии очистки [Электронный ресурс], режим доступа: http://www.vodokanal.spb.ru/vodosnabzhenie/tehnologii_ochistki/ –Загл. с экрана.
40. Мосводоканал. Водоснабжение [Электронный ресурс], режим доступа: <http://www.mosvodokanal.ru/watersupply/> –Загл. с экрана.
41. Медиана фильтр [Электронный ресурс], режим доступа: http://www.mediana-filter.ru/kh_c.html. –Загл. с экрана.
42. Мембранные технологии. Альтернатива «классическим» методам очистки и подготовки воды [Электронный ресурс], режим доступа: <https://univod.ru/tehnologii/membrannye-tehnologii/>. –Загл. с экрана.
43. Перманганатная окисляемость: превышение в многоэтажном доме [Электронный ресурс], режим доступа: <http://interesko.info/permanganatnaya-okislyaemost/>. –Загл. с экрана.
44. Постановление Правительства Российской Федерации от 22 декабря 2010 г. N 1092 г. Москва "О федеральной целевой программе "Чистая вода" на 2011 - 2017 годы" [Электронный ресурс]. –Режим доступа: <https://rg.ru/2011/01/24/chistaya-voda-site-dok.html>.
45. Причины образования отложений и последствия зарастания трубопроводов [Электронный ресурс], режим доступа: <http://www.woodheat.ru/doklad/pipe.html>. –Загл. с экрана.
46. Стариков, Сергей Евгеньевич диссертация ... кандидата технических наук : 05.26.02 Москва 2009. Режим доступа: <https://dlib.rsl.ru/01004274876>
47. Показатели качества воды классификация природных вод [Электронный ресурс], режим доступа: <http://rushkolnik.ru/docs/114/index-7495959.html>

48. Иванова, Светлана Анатольевна диссертация ... кандидата технических наук : 05.17.01 Москва 2015. Режим доступа: http://diss.muotr.ru/media/dissertations/2015/04/Диссертация_Иванова_С.А._2015.pdf

49. Водоподготовка: Справочник. /Под ред. д.т.н., действительного члена Академии промышленной экологии С.Е. Беликова. М.: Аква-Терм, 2007. – 240 с/ Режим доступа: http://library.psu.kz/fulltext/transactions/3970_belikov_s.e._hohryakova_e.a._reznik_ya.e._vodopodgotovka.pdf