
ВЛИЯНИЕ БИОЛОГИЧЕСКОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ НА РАБОТУ ОБРАТНООСМОТИЧЕСКИХ И УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИОННЫХ МЕМБРАННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

А.Г. Первов, А.П. Андрианов, Э.А. Телитченко^{*)}

МГСУ

^{*)}ООО «Уотерлэб»

Рассмотрены вопросы образования биологических отложений в обратноосмотических и ультрафильтрационных аппаратах. Предложена экспериментальная методика расчета двух основных стадий развития биопленки – фазы адгезии и биологического роста. Исследовано влияние дозирования ингибитора на интенсивность биологического загрязнения мембран. На основании полученных данных сделан прогноз работы бытового обратноосмотического элемента на водопроводной воде. Проведена оценка эффективности обработки мембран биоцидами. Рассмотрены особенности накопления и развития биомассы в ультрафильтрационных аппаратах, работающих на воде из поверхностных источников. Приведен пример прогнозирования работы установки с учетом биологических осадков. Прогнозирование возможности образования биозагрязнений на мембранах с помощью предложенных методик позволяет дать предварительный расчет режимов эксплуатации мембранных установок (включающих промывки биоцидными препаратами) для заданных условий.

Ключевые слова: обратный осмос, ультрафильтрация, биологическое загрязнение мембран, биопленка, прогноз падения производительности, удаление загрязнений.

The biofouling problems in reverse osmosis and ultrafiltration elements are considered. The experimental technique to calculate two main stages of biofilm development during adhesion phase and phase of biological growth was suggested. An influence of inhibitor dosing on intensity of membrane biofouling was investigated. Based on obtained data the prognosis for point-of-use reverse osmosis element applied on tap water was done. The estimation of biocide treatment on membrane performance efficiency was carried out. The features of biomass accumulation and growth in ultrafiltration elements, using for surface water treatment was considered. An example of membrane unit operation prognosis in presence of biofouling was shown. Prediction a possibility of membrane biofouling with the help of suggested techniques enables us to carry out a preliminary calculation of technological operational analysis (including chemical washing with biocide chemicals) of membrane facilities for given conditions.

Keywords: reverse osmosis, ultrafiltration, biofouling, biofilm, prediction of product flow decrease, removal of foulants.

Введение

Ухудшение показателей работы мембран вследствие образования на их поверхности биологических осадков является одной из наиболее важных и наименее исследованных проблем. Этот тип загрязнения труднее всего поддается изучению, и в связи с этим часто ощущается недостаток эффективных мер по его преодолению.

При обработке природных вод, содержащих органические вещества и микроорганизмы, наблюдается возникновение биологического обрастания внутри мембранных модулей. Из всего спектра микроорганизмов, присутствующих в природных водах, на мембранах развиваются те,

для которых создаются наилучшие условия. Как показывают результаты осмотра обратноосмотических мембранных элементов, находящаяся в них биопленка состоит на 30-50% из гуминовых веществ, а остальная часть – это бактерии, водоросли и простейшие (например *Pseudomonas*, *Corynebacterium*, *Bacillus* и др.), а также грибы (*Penicillium*, *Trichoderma*, *Mucor*, *Fusarium*, *Aspergillus*) [1].

Основное различие между загрязнением мембран коллоидными и кристаллическими осадками и биологическим загрязнением состоит в том, что микроорганизмы не только осаждаются на поверхности мембраны, но и в дальнейшем размножаются. При этом на скорость

развития биопленки будет влиять целый ряд факторов.

Микроорганизмы могут формировать биопленку в условиях крайне малого содержания питательных веществ в окружающей среде. Закрепление на различных поверхностях позволяет им «выживать» в самых тяжелых условиях и аккумулировать необходимые питательные вещества. Мембранные модули в этом отношении представляют собой идеальную среду для обитания микроорганизмов, работая по принципу биофильтра. Этому способствует большая удельная поверхность мембраны и дренажных материалов, постоянный приток свежей воды, отсутствие механических воздействий.

Биологические осадки вызывают уменьшение производительности и селективности мембран и, по мнению некоторых специалистов, могут влиять на процессы деградации ацетат-целлюлозных мембран. Ухудшение показателей работы мембранных систем, как правило, возможно зафиксировать только на стадии интенсивного развития биопленки, когда внутри мембранных аппаратов уже накоплено большое количество биомассы. Поэтому контроль биологического загрязнения необходимо вести с начала работы установки. Однако в настоящее время не существует простого и надежного способа мониторинга биозагрязнения мембранных систем [2]. Обычно предлагается использовать контрольные мембранные модули, которые периодически вскрываются для изучения [2, 3]. Наблюдения за падением производительности мембран малоэффективны, так как очень трудно разграничить влияние биологических и «обычных» загрязнений на этот процесс. Общий счет микроорганизмов в исходной воде тоже не является объективным показателем для предсказания темпов развития биологических отложений: повышенное количество микроорганизмов в исходной воде не означает, что на поверхности мембран будет образовываться более толстая биопленка [4].

Поэтому наиболее важно уметь предсказывать темпы биологического загрязнения мембранных аппаратов и вовремя удалять накопленный осадок. Методика прогнозирования биозагрязнения обратноосмотических аппаратов описывается в первой главе.

Основная проблема, с которой обычно сталкиваются исследователи при изучении биологических загрязнений, состоит в том, развитие биологических отложений трудно поддается прогнозированию, так как законы, которым подчиняется рост биопленки, недостаточно изучены [5 – 7]. Состав микрофлоры биологических отложений очень разнообразен и зависит от состава исходной воды. Различные микроорганизмы будут по-разному реагировать на те меры, которые предпринимаются для борьбы с биозагрязнениями.

Целью проведенных исследований была попытка дать прогноз развития биологических отложений на мембранах путем непосредственного измерения скоростей адгезии бактерий к поверхности мембраны и дальнейшего роста биопленки.

Каждый тип состава исходной воды, поступающей на мембранные аппараты, характеризуется своей склонностью к биозагрязнению, и задача исследований состоит в том, чтобы дать прогноз роста биопленки и связанного с этим ухудшения работы мембранных установок.

Как известно из работ, посвященных изучению этого вопроса, процесс биологического загрязнения мембран включает две основные стадии: адгезию и дальнейший рост осадка. Уинтерс [8] считает, что можно добавить еще одну фазу: фазу предварительной сорбции на мембране органических веществ, используемых как питательную среду для размножения бактерий. Большинство работ посвящено изучению стадии адгезии бактерий к поверхности мембран [5 – 7, 9].

Глубокое изучение механизмов адгезии бактериальных клеток очень важно при дальнейшей разработке мероприятий по борьбе с биозагрязнениями. В настоящее время в практике очистки воды на мембранных установках биологическое загрязнение мембран происходит практически в любых условиях. Однако вопросы развития и роста биопленки еще мало исследованы, что отражается в литературных источниках. Тем не менее, именно процесс роста биопленки главным образом влияет на снижение производительности и селективности мембран.

В связи с интенсивным развитием нового метода очистки природных вод – ультрафильт-

рации, вопросы биологического загрязнения мембран встают в новом свете. Во-первых, на ультрафильтрационные мембраны, в отличие от обратноосмотических, в большинстве случаев подается поверхностная или подземная вода без какой-либо предочистки, во-вторых, удельные потоки, приходящиеся на единицу площади поверхности ультрафильтрационных мембран, в несколько раз превышают потоки, при которых работают обратноосмотические мембраны. Наконец, здесь возникает такой фактор, как периодическое удаление осадка с поверхности мембран во время обратных промывок.

Таким образом, общая картина накопления биоотложений будет отличаться от той, которую можно наблюдать в обратноосмотических аппаратах. Методика прогнозирования биологического загрязнения ультрафильтрационных мембран рассмотрена в четвертой главе.

Изучение закономерностей развития и роста биопленки представляется особенно важным для оценки эффективности мероприятий по предотвращению биозагрязнения. Последнее время большое внимание уделяется применению различных биоцидных препаратов, например, хлорированию исходной воды [8, 9]. Использование биоцидов, как известно, не всегда предохраняет мембраны от биозагрязнений, так как различные типы бактерий по-разному реагируют на их присутствие. Ключ к решению этой проблемы также лежит в изучении закономерностей роста микроорганизмов.

В литературе также сообщалось об отрицательном влиянии различных добавок, дозируе-

мых в исходную воду (типа полифосфатов, используемых в качестве ингибиторов). Эти вещества содержат биогенные элементы, которые являются дополнительным источником питания для развивающейся биопленки. В подобных случаях процесс биологического загрязнения определяется только развитием биопленки. Чтобы прогнозировать процесс биологического роста, необходима количественная оценка скоростей этого процесса. В настоящей работе была предпринята попытка расчета скорости биологического роста экспериментальным путем.

1. Описание методики экспериментов

1.1. Скорости адгезии бактерий к мембране

Процесс развития биологического загрязнения можно разделить на четыре стадии (рис. 1):

- 1) химическая модификация поверхности мембраны органическими веществами, содержащимися в обрабатываемой воде;
- 2) адгезия бактерий и образование колоний – биопленки;
- 3) увеличение видового разнообразия микрофлоры осадка;
- 4) накопление биомассы.

Последняя стадия – самая продолжительная, и от количества накопленной на этой стадии биомассы зависит падение производительности мембранных аппаратов. Скорость адгезии микроорганизмов, которая зависит, кроме всего прочего, от их исходной концентрации в обрабатываемой воде, определяет дальнейшее развитие биопленки, так как для интенсивного роста последней необходимо накопление достаточного количества бактерий на поверхности мембраны.

Для расчета скоростей образования бактериальных отложений была разработана следующая экспериментальная методика [10, 11]. Определение скоростей адсорбции бактериальных клеток проводится непосредственно на обратноосмотическом рулонном элементе, работающем в режиме, рекомендуемом для его эксплуатации. Эксперименты на мембранном элементе проводятся в циркуляционном режиме, при

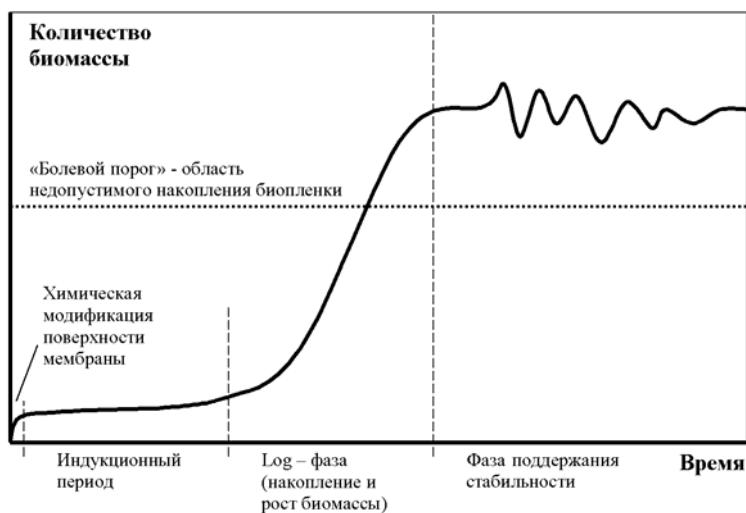


Рис. 1. Стадии развития биопленки.

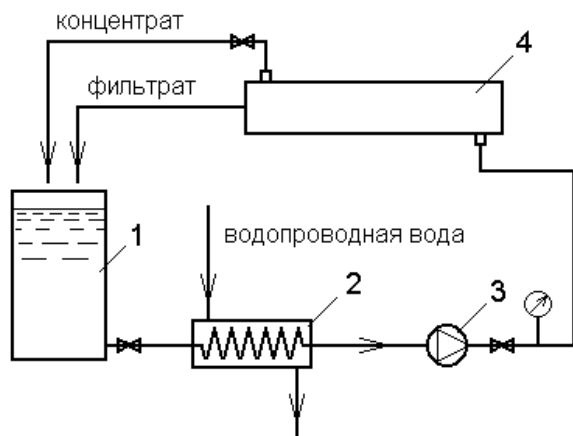


Рис. 2. Схема лабораторной установки:
 1 – бак циркуляционного раствора,
 2 – теплообменник,
 3 – насос высокого давления,
 4 – мембранный аппарат

котором фильтрат и концентрат после аппарата собираются в емкость исходной воды (рис. 2).

Исходный раствор, содержащий бактерии, помещается в емкость исходной воды. В процессе работы рулонного элемента бактерии будут осаждаться на мембранах, и их концентрация в циркулирующем растворе будет неуклонно падать. Скорость адгезии бактериальных клеток к мембране определяется величиной скорости снижения их концентрации в циркулирующем растворе (рис. 3).

На рис. 3а показан пример зависимости снижения концентрации (общего счета) бактерий в исходном циркулирующем растворе с течением времени. Зная концентрации бактерий, можно рассчитать количество бактерий, адсорбированных на поверхности мембраны (рис. 3б).

Значение тангенса угла наклона касательной к графику зависимости, показанной на рис. 3б, соответствует значению скорости осаждения бактерий на поверхности мембран. Вид зависимостей скоростей биозагрязнений от концентрации бактерий в исходной воде показан на рис. 3в.

С помощью описанной методики можно определить скорости бактериального загрязнения мембран для различных условий работы обратноосмотических и нанофильтрационных аппаратов (материал мембран, выход фильтрата и т.д.) при различных показателях качества исходной воды. Такие эксперименты могут проводиться как на искусственно приготовленных бактериальных суспензиях, так и на исходной природной или водопроводной воде.

1.2. Определение продолжительности фазы адгезии

После того, как бактерии осядут на поверхности мембраны, они могут размножаться (образовывать колонии), если существуют условия

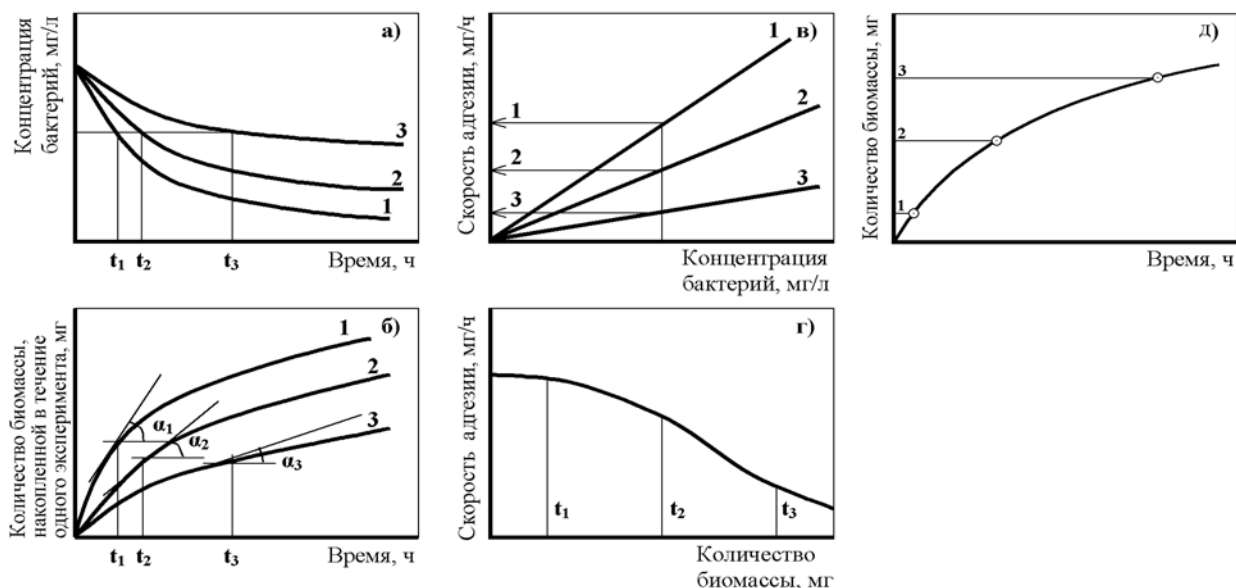


Рис. 3. Определение скоростей адгезии бактерий: а) снижение концентрации бактерий в циркуляционном растворе; б) определение количества накопленной биомассы; в), г) изменение скоростей адгезии микроорганизмов с ростом биомассы; д) прогнозирование адсорбированной биомассы: 1, 2 и 3 – номера серий экспериментов со свежими растворами бактериальных клеток.

для их жизнедеятельности и обеспечивается подвод к ним питательного материала (биогенных элементов) с исходной водой.

Естественно, процессы адгезии бактерий к мембране и рост их числа за счет размножения происходят одновременно. Однако можно предположить, что на разных стадиях развития биопленки может доминировать один из процессов. Например, на ранних стадиях адгезии, когда на мембране находится очень немного бактерий, их размножение не оказывает заметного влияния на процесс накопления биомассы. Но когда бактерий накоплено достаточное количество, скорость увеличения биомассы за счет их размножения может намного превышать скорость адгезии новых бактерий.

Кроме того, в работах [12 – 13] было показано, что скорости адгезии бактерий уменьшаются с ростом биопленки. В статье [4] сообщается, что в большинстве случаев развитие биопленки в промышленных обратноосмотических установках приходит в состояние равновесия (фаза поддержания стабильности, которая соответствует «плато» на графике 1). В этом случае процесс увеличения биомассы будет строго зависеть от ряда факторов: количество и тип питательных веществ в исходной воде, гидравлического воздействия потока воды, механической стабильности биопленки.

Процесс адгезии и дальнейшего развития адгезионного слоя (исключая процессы биологического роста) может быть изучен и спрогнозирован в ходе проведения экспериментов в режиме циркуляции. Количество бактериальных отложений, образовавшихся на мембранах в процессе экспериментов, и изменение скоростей адгезии с ростом бактериальной массы может быть определено в соответствии с изложенной выше экспериментальной методикой.

Снижение скорости адгезии можно объяснить тем, что уже образовавшийся бактериальный слой на поверхности мембраны «отторгает» новые бактерии. Методика определения зависимости снижения скоростей адгезии бактерий с ростом накопленной биомассы представлена на рис. 3г.

Снижение скоростей адгезии бактерий (в два-три раза) к поверхности мембраны соответствует окончанию первой фазы (фазы адгезии) образования биоотложений, когда поверхность

мембраны уже покрыта биопленкой. Количество накопленных бактериальных отложений соответствует значениям скоростей адгезии. Поэтому масса отложений, отвечающая окончанию фазы адгезии, может быть определена экспериментально, как показано на рис. 3г, д. Таким образом, процесс накопления бактерий на мембранах за счет их адгезии может быть экспериментально проиллюстрирован и рассчитан.

1.3. Эксперименты по накоплению и росту биопленки

Как уже говорилось, в процессе своей жизнедеятельности и роста бактерии используют биогенные элементы, растворенные в исходной воде, постоянно поступающей в мембранный аппарат. Скорости биологического роста можно количественно оценить косвенным образом, определяя скорости потребления биогенных элементов (питательных материалов) из исходной воды.

Для определения скоростей потребления питательного материала эксперименты проводятся в режиме циркуляции. Количество питательных веществ, потребленных из раствора, можно определить по снижению их концентрации. Чем больше бактериальная масса, тем с большей скоростью она потребляет биогенные элементы (рис. 4). Эксперименты по накоплению биопленки проводятся до тех пор, пока в мембранном аппарате не накопится достаточное количество загрязнений, и не изменятся показатели (селективность и производительность).

Скорости потребления питательного материала могут быть определены как для искусственно приготовленных питательных сред, так и для природных вод. Чтобы определить скорости бактериального роста на ранних стадиях биозагрязнения во время адгезионной фазы, следует провести описанные выше эксперименты для разных количеств адсорбированных на мембране бактерий. Такой подход помогает оценить развитие биомассы в течение всего периода эксплуатации обратноосмотических аппаратов (рис. 5).

1.4. Прогнозирование снижения характеристик мембран

Количество бактериальных отложений, накопленных в обратноосмотических аппаратах, и оцениваемое количеством потребленного ор-

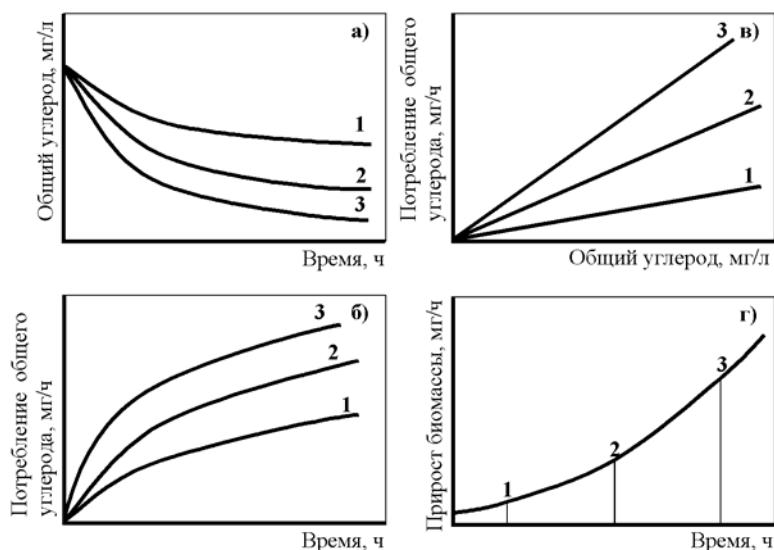


Рис. 4. Прогноз роста биомассы:

- а) снижение концентрации общего органического углерода в циркуляционном растворе;
- б) изменение скорости потребления общего углерода со временем;
- в) то же в зависимости от прироста биомассы;
- г) прирост биомассы со временем: 1, 2 и 3 – номера серий экспериментов со свежими растворами органических веществ.

ганического материала из исходной воды, должно соответствовать определенной степени снижения эксплуатационных характеристик (уменьшение производительности и селективности, увеличение сопротивления и т.д.). Таким образом, можно составить зависимости измене-

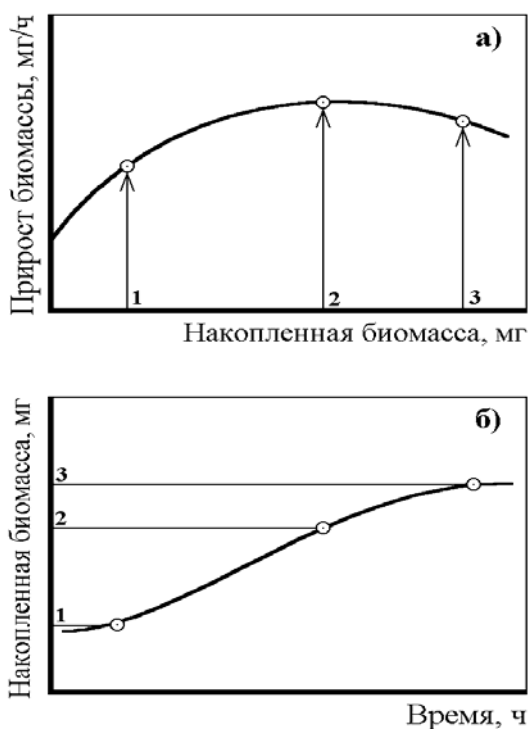


Рис. 5. Прогноз роста биомассы.

ния характеристик мембран от количества потребленного органического материала. Выше описывалась методика прогнозирования количества биоотложений (рис. 3 и 4). Аналогично, могут прогнозироваться степени снижения производительности и селективности, соответствующие определенным количествам биоотложений. (рис. 6).

Для предварительной оценки влияния биологических загрязнений на эксплуатационные характеристики мембранных элементов фазы адгезии микроорганизмов и их роста могут быть смоделированы с использованием концентрированных суспензий, приготовленных из штаммов

бактерий и растворов питательных сред.

Естественно, проверка результатов должна осуществляться на практике в процессе эксплуатации. Но для разработки предварительных рекомендаций и оценки возможности образования биологических осадков и степени их опасности описанный экспериментальный подход может считаться обоснованным и корректным.

2. Результаты экспериментов

2.1. Адгезионная фаза

Объектом для исследования работы бытового мембранного элемента была выбрана вода московского водопровода. Водопроводная вода характеризуется очень небольшим содержанием микроорганизмов, а также очень низким содержанием биогенных элементов.

В процессе проведения экспериментов в режиме циркуляции были определены скорости адгезии микроорганизмов к поверхности мембраны в зависимости от общего счета бактерий в исходной воде. Эксперименты проводились на обратноосмотическом рулонном элементе ЭРО-Б-45-350 бытового назначения (тип – 2012, площадь мембран – 0,5 м²) при давлении 0,5 МПа. Концентрация бактерий определялась путем проведения общего счета; количество биомассы рассчитывалось, исходя из предпосылки,

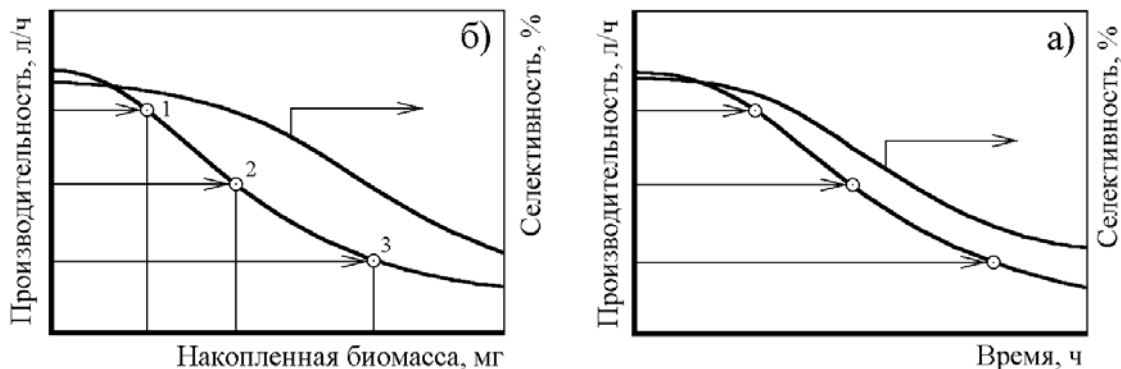


Рис. 6. Прогноз ухудшения характеристик мембран с течением времени (а) и ростом биомассы (б).

что 10^9 бактерий составляют 1 мг сухого веса. Результаты экспериментов по определению скоростей адгезии показаны на рис. 7. Для ускорения процесса протекания фазы адсорбции было решено использовать концентрированную суспензию бактерий. Раствор монокультуры приготавливался с использованием штаммов *Pseudomonas Auorescens*, выращенных в питательной среде. Выбор такой культуры бактерий был обусловлен тем, что именно этот тип представляет около 80% бактериального населения пресноводных водоемов, а также водопроводной воды. Кроме того, этот тип бактерий явля-

ется наиболее устойчивым к условиям недостаточного питания, что имеет место в водопроводной воде. Для приготовления исходного раствора 10 мл стандартного образца штаммов *Pseudomonas fluorescens* добавлялись в 1 л питательной среды и выдерживались в течение 12-ти часов. Выросшая бактериальная масса отделялась центрифугированием и использовалась для приготовления исходного раствора для экспериментов.

Концентрация бактерий определялась коллометрическим методом. Скорости адгезии бактерий из экспериментальных растворов были определены в процессе проведения экспериментов в режиме циркуляции (на рис. 8). Эксперименты по изучению процесса адгезии и накоплению бактериальных клеток были прекращены, когда значения скоростей адгезии снизились в 2-3 раза.

2.2. Эксперименты по изучению процессов роста биомассы

Чтобы ускорить прирост бактериальной массы, были проведены эксперименты по циркуляции питательного субстрата, включающего следующие компоненты:

- дрожжевой экстракт, 1 г/л;
- пептон, 1 г/л;
- глюкоза, 1 г/л.

Во время проведения экспериментов в режиме циркуляции из раствора субстрата отбирались пробы, в которых определялись концентрации общего органического углерода. Измерения концентраций общего углерода производились на основе методики, разработанной Н.С. Паниковым и др. Ме-

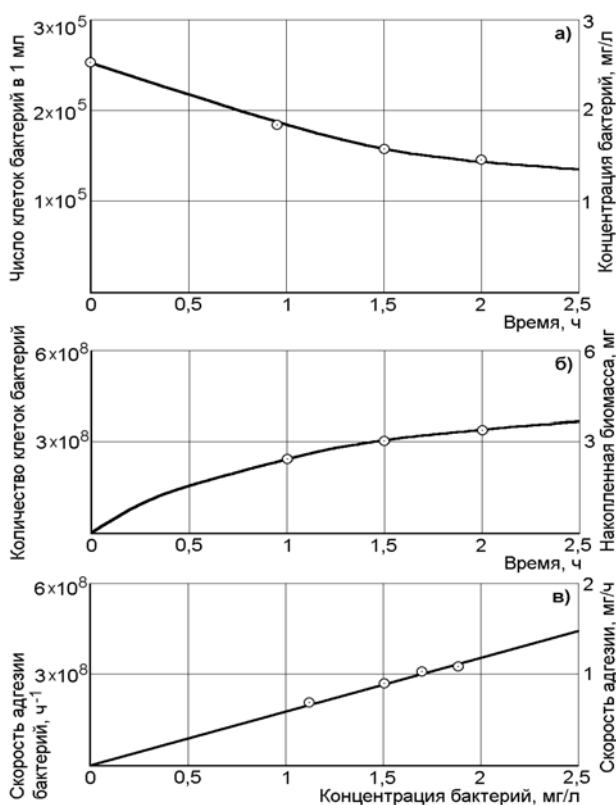


Рис. 7. Определение скоростей адгезии бактерий из водопроводной воды.

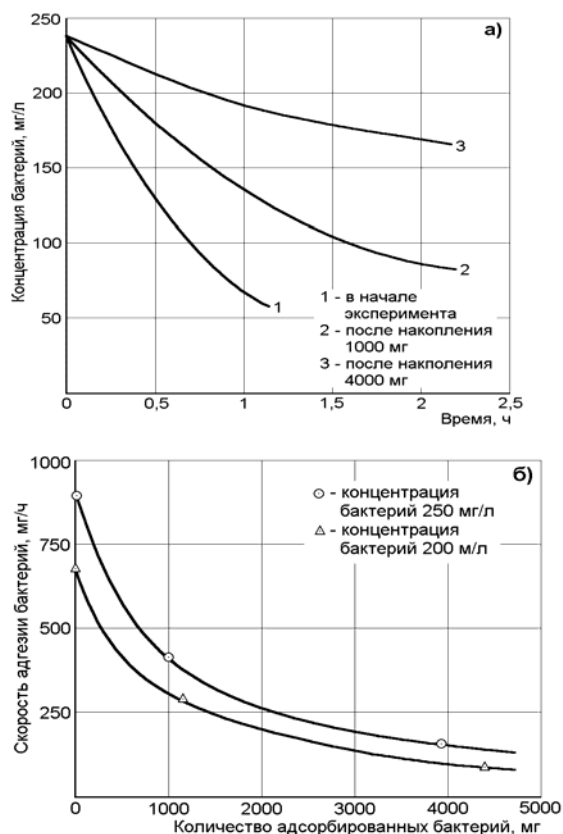


Рис. 8. Результаты экспериментов по определению скоростей адгезии

тод основан на реакции с серной кислотой и бихроматом калия и последующим колориметрическим определением на длине волны 560 нм.

Скорость снижения концентрации общего углерода и процессе экспериментов в режиме циркуляции дает косвенную оценку скорости роста биопленки. Таким образом может прогнозироваться количество накапливаемой в рулонном элементе биомассы. На рис. 9 показаны за-

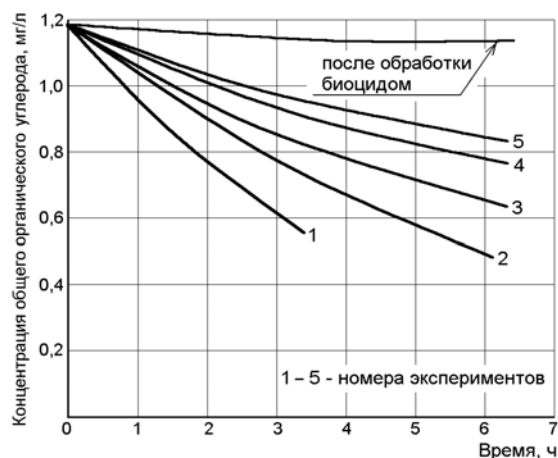


Рис. 9. Снижение концентрации общего углерода со временем.

висимости снижения концентраций общего углерода с течением времени в циркуляционных экспериментах. Потребление общего углерода увеличивается с ростом биопленки, что определяется крутизной графиков зависимости.

Для того чтобы оценить скорость роста биопленки в реальных условиях, эксперименты были проведены на водопроводной воде. Результаты определения скоростей потребления общего углерода из водопроводной воды представлены на рис. 10. Значения скоростей потребления общего углерода из водопроводной воды на различных стадиях роста биопленки позволяют прогнозировать биозагрязнение мембран при работе в бытовых условиях.

2.3. Влияние дозирования ингибиторов на рост биопленки

Как уже сообщалось, дозирование в исходную воду органических добавок (ингибиторов) может ускорять рост биопленки. Ингибиторы роста осадков малорастворимых солей часто дозируются в поступающую на обратноосмотические установки воду в количестве 5-10 мг/л. Чтобы определить, влияет ли добавление таких ингибиторов как фосфаты и фосфонаты на процесс биозагрязнения, требуется оценить скорости потребления общего углерода из исходной воды в присутствии ингибиторов.

В настоящей работе оценивалась роль ингибитора «Фосфанол», изготовленного на основе фосфоновой кислоты, обладающего хорошими характеристиками по предотвращению образования отложений карбоната кальция в обратноосмотических аппаратах.

Концентрация «Фосфанола» в водопроводной воде составляла 20 мг/л. На рис. 10 показана зависимость снижения концентрации общего углерода с течением времени. Количество уже накопленной в мембранном элементе биомассы к моменту начала эксперимента составляло 160 000 мг.

2.4. Оценка эффективности обработки биоцидом

Для того чтобы предотвратить разрастание биопленки на поверхности мембран, в исходную воду дозируют биоцидные препараты. Как уже говорилось, хлор и другие биоциды по-разному воздействуют на различные виды мик-

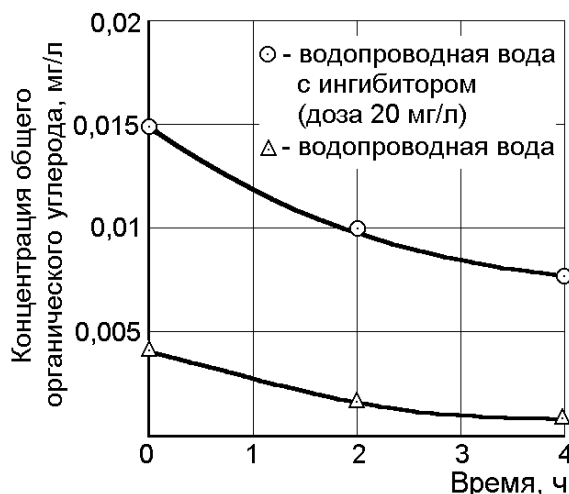


Рис. 10. Снижение концентрации общего органического углерода в экспериментах с водопроводной водой (в режиме циркуляции).

роорганизмов и не всегда обеспечивают эффективное предотвращение от биозагрязнений.

Эффективность биоцида, добавленного в исходную воду, определяется не только его способностью «убивать» определенные виды микроорганизмов, но, главным образом, тем, как он снижает скорость роста биопленки. Эффективность действия биоцида можно оценить по скорости поглощения биопленкой общего углерода в присутствии биоцида или после биоцидной обработки (промывки).

В настоящей работе проводились испытания обеззараживающего реагента «Метацид» на возможность применения его в схемах обратного осмоса. Эффективность биоцида для «замедления» скорости биозагрязнения мембран проверялась после того, как закончились эксперименты по росту биопленки, и производительность рулонного элемента снизилась с 6 л/ч до 3,5 л/ч (при давлении 0,5 МПа).

Бытовой обратноосмотический элемент был промыт 0,5%-ным раствором «Метацида», который циркулировал в системе в течение 2-х часов. После обработки биоцидом мембранный элемент был отмыт водопроводной водой. Вслед за этим эксперименты по определению скорости роста биопленки были проведены повторно. Они состояли в циркуляции питательного субстрата и определения в нем концентрации общего углерода.

На рис. 9 показано снижение содержания общего углерода в циркулирующем субстрате с течением времени в экспериментах, проведен-

ных до и после обработки биоцидом. Очевидно, что после обработки биоцидом биоотложения не проявляют признаков метаболизма, так как общий углерод не потребляется из субстрата. Это подтверждает эффективность испытуемого реагента.

Представляется целесообразным добавлять биоцид в моющие растворы, что придает дополнительный эффект обеззараживания мембран во время обязательных промывок при удалении осадков карбоната кальция, гидроокиси железа и коллоидных веществ. Свойства ПАВ у биоцида были проверены во время обработки. Количество удаленной биомассы во время обработки биоцидом представлены на рис. 11.

Эффективность удаления биозагрязнений при промывке также проверялась на примере 2%-ного раствора триполифосфата натрия. Количество удаленного осадка оценивалась методом определения содержания взвешенных веществ на микрофилт্রে. На рис. 11 показаны зависимости содержания удаляемых загрязнений в моющем растворе от времени.

3. Обобщение моделей загрязнения

3.1. Накопление биомассы

Проведение экспериментов с использованием монокультуры типа *Pseudomonas fluorescens* является упрощенным подходом к моделированию биозагрязнения мембранных аппаратов. В реальных условиях в биопленке присутствуют,

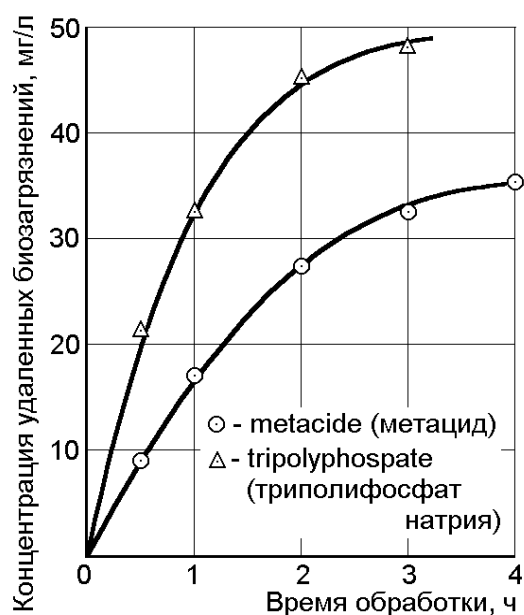


Рис. 11. Оценка эффективности промывок мембранных элементов.

кроме бактерий, также водоросли и грибы, которые своей жизнедеятельностью влияют на процесс роста биопленки. Требуется обобщенное и всестороннее изучение роли различных типов микроорганизмов в процессе развития биопленки и изменения характеристик мембран.

Проведенный в настоящей работе комплекс исследований не включал в себя описание роста биопленки с учетом взаимодействий различных организмов в биоценозе биомассы. Но с технической точки зрения описанный подход можно считать корректным, так как он предполагает и более суровые условия для мембран вследствие более быстрого, без мешающих влияний, развития биопленки.

В процессе экспериментов по изучению фазы адгезии максимальное количество бактерий, которое может адсорбироваться на мембране, не было достигнуто, так как эксперименты были остановлены, когда скорости адгезии уменьшились в 2–3 раза. Однако в ходе экспериментов, проводившихся на концентрированном растворе (суспензии бактерий), общая масса накопленных биоагрязнений имела достаточно большое значение (порядка 5 г). Для того чтобы накопить такое количество бактериальных загрязнений в реальных условиях, когда исходная вода проходит предварительную обработку, потребуется довольно долгое время, превышающее период между промывками (от осадков взвешенных веществ или карбоната кальция).

Кроме того, на практике воды с большим содержанием бактерий также содержат другие осадкообразующие вещества, и сам факт присутствия осадка биологической природы на мембранах еще не означает, что именно этот вид осадков вызвал ухудшение характеристик мембранных аппаратов.

В проведенной серии исследований главными задачами являлись наблюдение за ростом биопленки на различных стадиях ее развития, а также попытка приблизительно оценить количество бактериального материала, которое осаждается на мембранах и вызывает дальнейший рост биопленки.

На ранних стадиях накопления скорость роста мала, так как небольшого количества адсорбированного на мембранах бактериального материала недостаточно для быстрого усвое-

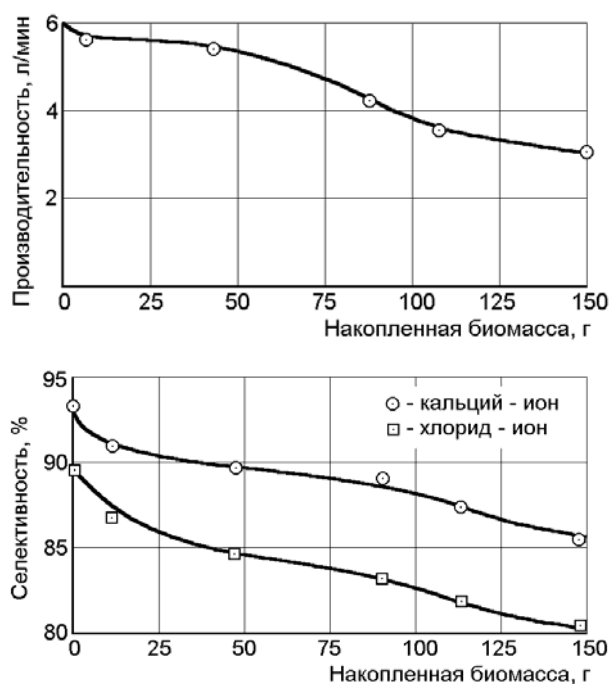


Рис. 12. Ухудшение показателей работы мембран с ростом биоагрязнений.

ния биогенных веществ из циркулирующего субстрата.

Таким образом, скорость потребления общего углерода в «стесненных» условиях в мембранном модуле оказывается гораздо ниже, чем в «свободных» условиях, когда та же монокультура выращивается в колбе в питательном субстрате.

3.2. Прогнозирование роста биологических загрязнений

Зависимости производительности и селективности мембран от количества накопленной на них биомассы представлены на рис. 12.

Количество накопленной биомассы рассчитывалось на основе полученных данных потребления общего углерода с достаточной степенью точности при помощи соответствующих коэффициентов, учитывающих содержание углерода и воды в клеточной массе (рис. 13).

Как показано на рис. 13, график, иллюстрирующий процесс роста бактерий, содержит три части, каждая из которых соответствует определенной фазе биологического роста: лаг-фазу (фазу привыкания), фазу экспоненциального роста и фазу стационарного роста.

Продолжительность лаг-фазы, или время, необходимое для адаптации микроорганизмов,

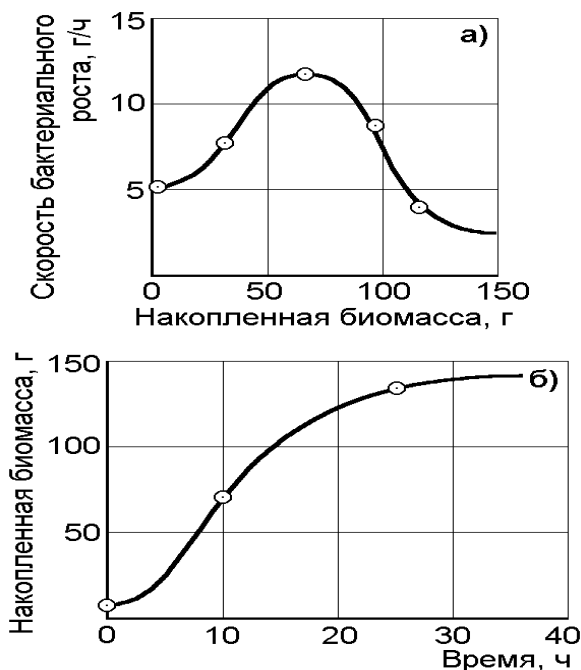


Рис. 13. Прогнозирование роста биопленки:
 а) зависимость скорости роста от количества биомассы;
 б) прирост биомассы с течением времени (концентрация общего органического углерода в растворе питательной среды – 1,2 мг/л).

должна уточняться применительно к конкретным условиям.

На основании результатов определения общего счета бактерий в воде московского водопровода и скоростей снижения концентраций общего углерода в водопроводной воде, был проведен прогноз накопления биомассы, включая адгезионную фазу и фазу бактериального роста (рис. 14 – 17).

На рис. 16 и 17 представлены примеры прогноза, выполненного для водопроводной воды, содержащей добавки высокомолекулярного органического вещества – ингибитора «Фосфанол» в концентрациях 10 и 20 мг/л. Значения скоростей потребления общего углерода из исходной воды, содержащей ингибитор, определены на основании данных рисунка 10. Таким образом, дозирование ингибитора дает дополнительный питательный материал, который способствует развитию биопленки.

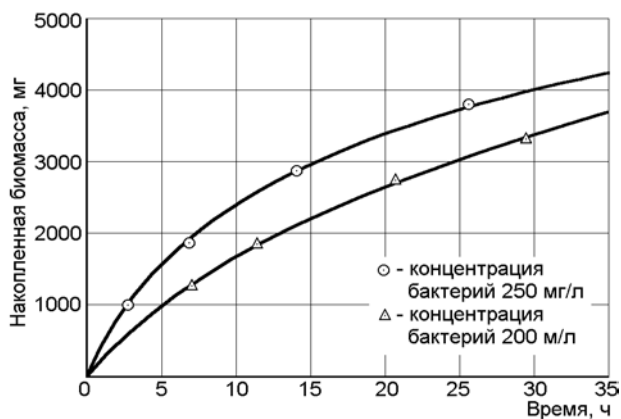


Рис. 14. Прогнозирование адгезионной фазы.

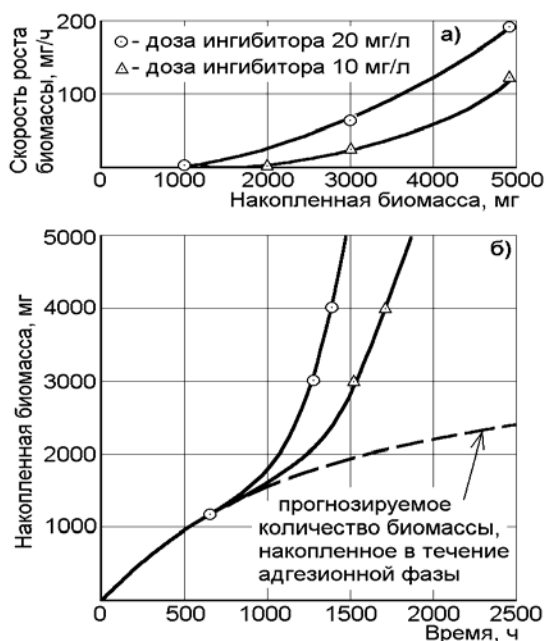


Рис. 15. Прогнозирование роста биопленки во время адгезионной фазы на примере водопроводной воды с добавлением ингибитора:
 а) результаты определения скоростей бактериального роста на различных стадиях адгезии;
 б) определение продолжительности адгезионной фазы.

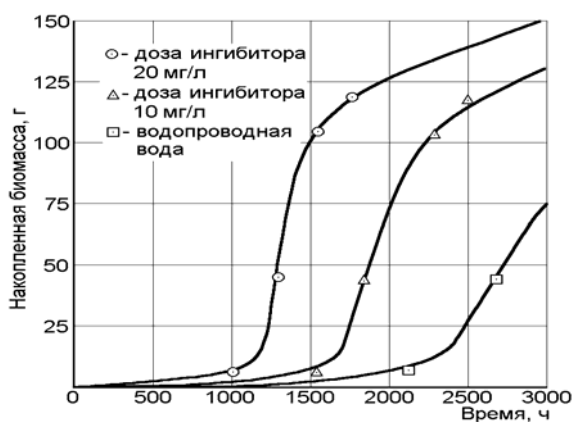


Рис. 16. Результаты прогнозирования роста биопленки для водопроводной воды с добавлением ингибитора и без него

нол» в концентрациях 10 и 20 мг/л. Значения скоростей потребления общего углерода из исходной воды, содержащей ингибитор, определены на основании данных рисунка 10. Таким образом, дозирование ингибитора дает дополнительный питательный материал, который способствует развитию биопленки.

Результаты проведенных исследований показывают, что для поверхностных вод, подвергшихся предварительной обработке коагуляцией с фильтрованием, со значением общего счета бактерий порядка 10^5 , опасность биоэ-

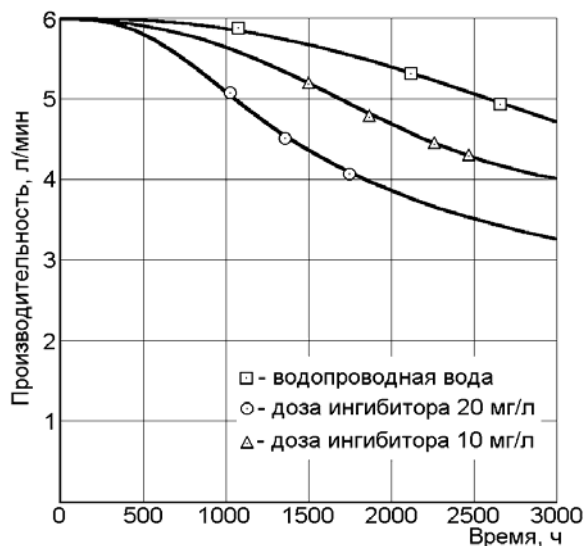


Рис. 17. Прогноз снижения производительности мембран в процессе биозагрязнения для различных составов исходной воды.

грязнения мембран незначительна. Время накопления биопленки и ухудшения вследствие этого характеристик мембран в таких случаях оказывается меньше, чем интервалы между обязательными промывками для удаления других осадков. Таким образом, предохранительные меры, например, промывки биоцидными препаратами, в соединении с обычными химическими промывками, могут надежно предотвратить бактериальное загрязнение мембран.

4. Прогнозирование биологического загрязнения в ультрафильтрационных аппаратах

4.1. Методы борьбы с бактериальным обрастанием ультрафильтрационных установок

При ультрафильтрационной очистке природных вод задержанные на мембране загрязнения в основном удаляются в течение обратных промывок. Однако, в отличие от коллоидных и минеральных веществ, биологические отложения удалить труднее, особенно во время фазы биологического роста.

Биологическое загрязнение мембран отличается следующей особенностью: однажды образовавшись, биопленка в дальнейшем чрезвычайно трудно удаляется обычными обратными промывками. Это происходит потому, что бактериальные клетки в процессе жизнедеятельности выделяют особые полимерные вещества (состоящие из полисахаридов, протеинов и др.),

которые помогают закрепляться им на различных поверхностях и соединяться между собой. Эти внеклеточные вещества, способствующие бактериям развиваться в жестких условиях окружающей среды, защищают их и от воздействия биоцидов.

В процессе работы установок на мембранной поверхности образуются зоны бактериального роста, которые не разрушаются в процессе обратной промывки и экранируют часть поверхности мембраны. Результатом этого является уменьшение производительности установки. Поэтому очень важно не допускать в процессе эксплуатации мембранных установок развития биообрастаний мембранных модулей, а также уметь предсказывать возможное уменьшение производительности в результате этих явлений.

Предотвратить биологическое загрязнение ультрафильтрационных мембран, предназначенных для производства питьевой воды, чрезвычайно трудно, так как, с одной стороны, предварительная обработка воды окислителями может вызывать деградацию полимерного материала мембраны, а с другой стороны, применение неокисляющих биоцидов является нежелательным из-за высокого риска их попадания в очищенную воду. Для исключения повреждения мембран используют технологию «голодной дозы», когда количество добавляемого в воду окислителя рассчитывается таким образом, что исключается попадание остаточных его количеств в воду, подаваемую на мембранную установку.

Несмотря на то, что вода после обработки такими сильными окислителями, как хлор и озон, практически не содержит жизнеспособных микроорганизмов, их применение имеет ряд отрицательных сторон. Во-первых, некоторые бактерии, и особенно их споры, выживают после обработки окислителями [1]. Мертвые микроорганизмы могут являться источником биогенных веществ для биопленки, находящейся в мембранных аппаратах. В отсутствие конкурентов составляющие ее микроорганизмы будут активно размножаться в мембранных аппаратах. Во-вторых, озон и хлор разлагают гуминовые соединения на более простые вещества, которые легко усваиваются микроорганизмами, что в ряде случаев способствует их биологическому росту. В-третьих, постоянное использование

окислителей вызывает устойчивость к ним микрофлоры, закрепленной в мембранных модулях, и как предполагается в [1], вызывает повышенное выделение биопленкой внеклеточных полисахаридов, которые увеличивают ее общее гидравлическое сопротивление. Наконец, применение окислителей связано с образованием побочных продуктов хлорирования и озонирования.

Применение неокисляющих биоцидных препаратов позволяет избежать вышеуказанных явлений, но вместе с тем имеет собственные минусы: риск попадания в очищенную воду (при получении питьевой воды) и проблема обработки концентрата и промывных вод.

Для борьбы с биологическим загрязнением ультрафильтрационных мембран обычно предлагается использовать дозирование окислителя не в исходную, а в промывную воду [14, 15]. Это значительно снижает расход реагента, сокращает до минимума попадание побочных продуктов окисления в очищенную воду и уменьшает общую нагрузку на мембраны. Наиболее часто для этой цели используют гипохлорит натрия, реже – пероксид водорода или метабисульфит натрия. Для усиления эффекта используют повышенные дозы окислителя, которые допускаются для данного типа мембран.

Как показано на рис. 9 кратковременный контакт с биоцидом эффективно снижает количество активной биомассы. Для предупреждения биологического обрастания мембранных аппаратов борьбу с биозагрязнением следует проводить с самого начала работы установки. Для этого проводят обратные промывки (1 раз в несколько дней) «ударными» дозами биоцида (например, гипохлоритом натрия в количестве 100 мг/л).

Важно отметить, что мертвые бактерии и биопленка после обработки биоцидами по-прежнему остаются на поверхности мембраны и турбулизаторной сетки, и для их удаления необходимо интенсивное механическое воздействие – промывки с высокими скоростями транзитного потока внутри модуля [16]. Собственно, основная задача заключается в том, чтобы максимально эффективно удалить биопленку с поверхности мембран, а не в том, чтобы убить 100% бактерий. Для уменьшения адгезии микроорганизмов к поверхности мембран в [17] предлагается ее модифицирование различными

полимерами для изменения ее заряда, смачиваемости и поверхностной структуры.

Наконец, можно использовать периодические промывки мембран специальными растворами. Для эффективного удаления биопленки необходимо использование щелочных растворов с величиной рН не менее 12 – 13. Одним из лучших моющих составов считается Ultrasil U-53 [3].

Процедура промывки биологически загрязненных мембранных аппаратов обычно включает три стадии: предварительная щелочная промывка, обработка дезинфектантом (предпочтительно применение неокисляющих составов) и щелочная промывка для удаления дезактивированной микрофлоры.

4.2. Изучение процессов адгезии и биологического роста в ультрафильтрационных аппаратах

Методика определения скоростей адгезии и биологического роста в ультрафильтрационных аппаратах аналогична методике определения этих показателей для обратного осмоса. Отличие состоит в организации эксперимента. Схема лабораторной ультрафильтрационной установки показана на рис. 18.

Опыты проводятся в циркуляционном режиме, то есть фильтрат и промывная вода собираются в емкость исходной воды. Для обратных промывок используется часть фильтрата, накопленная в промежуточном баке. Таким образом, общий баланс бактериальных клеток в экспериментах по изучению скорости адгезии и пита-

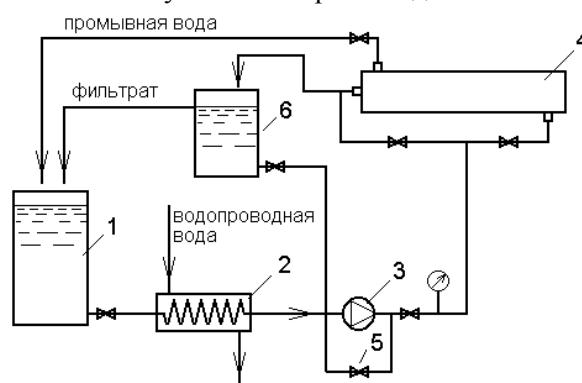


Рис. 18. Схема лабораторной ультрафильтрационной установки:

- 1 – бак циркуляционного раствора,
- 2 – теплообменник, 3 – насос высокого давления,
- 4 – мембранный аппарат;
- 5 – байпас;
- 6 – промежуточный бак.

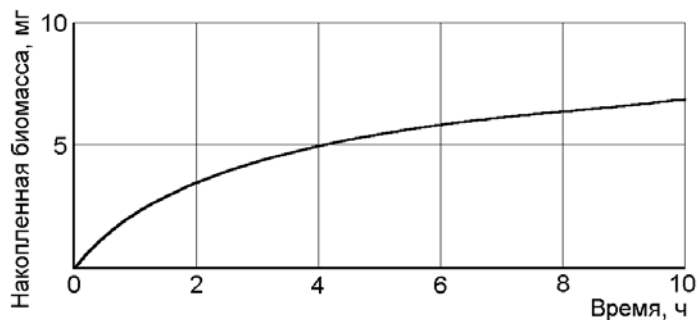


Рис. 19. Прогнозирование адгезионной фазы для рулонного ультрафильтрационного аппарата.

тельного субстрата в опытах по определению скорости бактериального роста остаются неизменными.

Как уже говорилось выше, процессы биозагрязнения, которые имеют место в ультрафильтрационных установках, имеет ряд отличий от процессов, происходящих в обратноосмотических аппаратах.

Накопление бактериальных клеток в течение адгезионной фазы сдерживается регулярными обратными промывками, поэтому, несмотря на большие объемы профильтрованной воды, продолжительность фазы адгезии увеличивается (по сравнению с обратным осмосом или нанофильтрацией). На стадии биологического роста различия будут уже не так существенны. Зависимость количества накопленной на стадии адгезии биомассы от времени приведена на рис. 19.

После завершения адгезионной фазы скорость прироста бактериальных загрязнений может превышать скорость накопления взвешенных веществ, остающихся после обратных про-

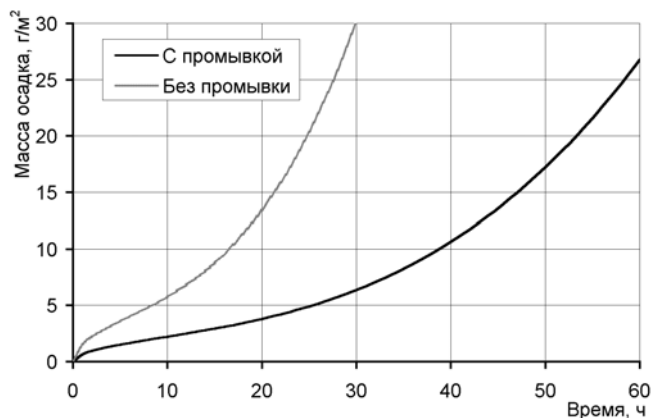


Рис. 20. Прогноз накопления биомассы в рулонном ультрафильтрационном элементе, работающем при двух режимах – с обратными промывками и без них.

мывок в ультрафильтрационных аппаратах. Активному росту бактерий при тупиковом режиме фильтрации способствует повышение концентрации органических веществ (в том числе, питающих биологические клетки) вблизи поверхности мембраны.

На рис. 20 приведены примеры прогноза накопления биомассы в рулонном элементе, работающем на поверхностной воде при двух режимах – с обратными промывками и без них.

4.3. Прогнозирование работы ультрафильтрационных установок с учетом биологического загрязнения

Измеряя производительность мембранного аппарата по мере роста биопленки, можно построить зависимость между количеством накопленной биомассы и сопротивлением биологического осадка (рис. 21). При расчете падения производительности мембранной установки прирост сопротивления мембраны за счет биологических осадков суммируется с ее общим сопротивлением:

$$J = \frac{\Delta P}{\mu \cdot (R_m + R_s + R_{oc} + R_{биол})}$$

где ΔP – перепад давления на мембране, R_m – сопротивление мембраны, R_s – дополнительное сопротивление за счет закупоривания пор, R_{oc} – сопротивление слоя осадка, $R_{биол}$ – сопротивление слоя биопленки.

На рис. 22 показаны изменение массы биологических осадков и осадков взвешенных веществ в процессе работы установки. С помощью разработанного алгоритма расчета работы ультрафильтрационных установок [18, 19] получены графики снижения производительности ультрафильтрационной установки с учетом биологического загрязнения мембран и без него (рис. 23).

Таким образом, мы можем прогнозировать изменение производительности ультрафильтрационной установки за счет биообрастания мембранных элементов в зависимости от загрязненности воды микроорганизмами и органическими примесями.

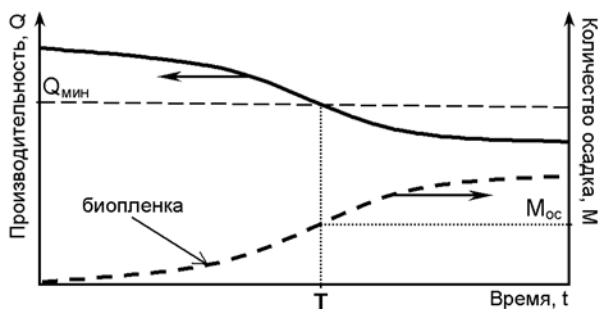


Рис. 21. Зависимость между количеством накопленной биопленки и ее сопротивлением – прогноз снижения производительности

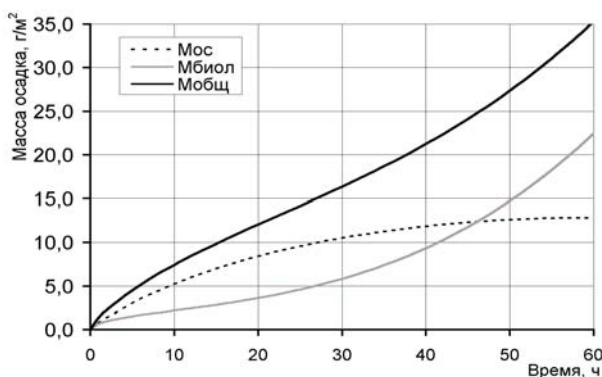


Рис. 22. Прогнозирование количества коллоидных и биологических осадков, накопленных в ультрафильтрационном аппарате, с течением времени.

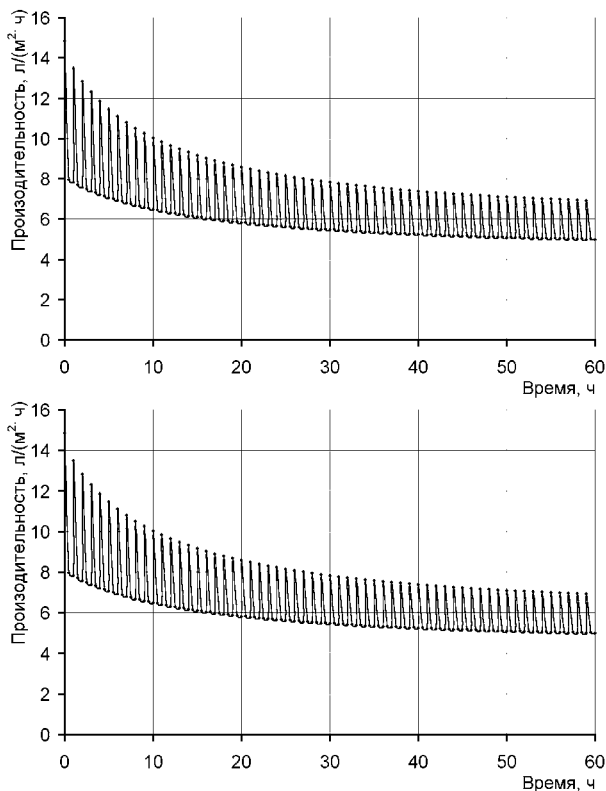


Рис. 23. Прогноз падения производительности:
 а) без биологического обрастания и
 б) с учетом биологического загрязнения мембранных аппаратов

Выводы

Для того чтобы прогнозировать процесс роста биопленки и его роль в ухудшении показателей мембран, требуется умение определять стадии развития биопленки.

Развитие концентрационной поляризации и связанное с этим снижение селективности мембран зависит не только от количества образовавшейся биомассы. Продукты метаболизма, которые могут образовывать слой органических загрязнений на мембране (типа полисахаридов), вместе с биомассой также в значительной степени могут влиять на процесс массопереноса. Авторами была сделана попытка выделить стадию развития биопленки по количеству потребленного общего углерода.

Такой подход к моделированию биопленки является упрощенным, но для случая, когда биопленка представлена монокультурой, потребляемое количество общего углерода может являться критерием развития биомассы.

Поведение и взаимоотношения различных типов микроорганизмов, составляющих биопленку, также имеет значение. Для изучения процессов роста биопленки со смешанным населением необходимы дальнейшие исследования. Такие исследования имеют большое значение в изучении загрязнения мембран при опреснении морской воды, а также бытовых сточных вод.

Исследования подтвердили, что дозирование ингибиторов вносит дополнительный питательный материал в исходную воду и увеличивает опасность биозагрязнения обратноосмотических мембран.

Промывка мембранных аппаратов раствором биоцида подтвердили эффективность в борьбе с развитием биоотложений. Рекомендуемый раствор биоцидного препарата обеспечивал практически полную дезактивацию бактерий, что отражалось в полной остановке процессов бактериального роста. Таким образом, биоцидные промывки представляются предпочтительнее и эффективнее, чем постоянное дозирование биоцидов в исходную воду. Такая мера значительно упрощает технологию предварительной обработки воды. Прогнозирование возможности образования биозагрязнений на мембранах с помощью предложенных методик позволяет дать предварительный расчет режимов

эксплуатации опреснительной установки (включающих промывки и биоцидные обработки) для заданных условий.

Биологическое загрязнение ультрафильтрационных мембран имеет ряд особенностей: более длительное протекание фазы адгезии бактерий даже при высоком их содержании в исходной воде; интенсивное протекание процесса биологического роста, чему способствует повышение концентрации питательных веществ у поверхности мембраны.

Разработанная методика расчета скоростей адгезии и роста биомассы в обратноосмотических аппаратах может быть успешно использована для прогнозирования развития биоотложений на ультрафильтрационных мембранах.

Борьбу с развитием биозагрязнений установок ультрафильтрации природных вод необходимо проводить с самого начала их работы. Наиболее эффективным методом признано периодическое дозирование окислителей в промывную воду в сочетании с биоцидными промывками.

Авторы выражают благодарность проф. д. биол. н. М. М. Телитченко за общее методическое руководство экспериментальными работами.

Литература

1. Baker J.S., Dudley L.Y. Biofouling in membrane systems – A review. // Desalination. 1998. V. 118, p. 81-90.
2. Flemming H.-C., Schaule G., Griebe T., Schmitt J., Tamachkarowa A. Biofouling – the Achilles heel of membrane processes. // Desalination. 1997. V. 113, p.215-225.
3. Zahir A., editor. Reverse osmosis: membrane technology, water chemistry and industrial applications. Van Nostrand Reinhold, New York, 1993.
4. Flemming H.-C. Reverse Osmosis Membrane Biofouling. // Experimental Thermal and Fluid Science. 1997. V. 14, p. 382-391.
5. Applegate L.E., Erkenbrecher C. W. Monitoring and control of biological activity in Permasep seawater RO. // Desalination. 1987. V. 65, p. 331 – 359.
6. Ridgway H.F., Rigly M. G., Argo D.J. Bacteria adhesion and fouling of reverse osmosis membranes. // Journal AWWA, July 1986, p. 97 – 106.
7. Ridgway H.F. et al. Biofilm fouling of RO membranes – its nature and effect on treatment of water for reuse. // Journal AWWA, June 1984, p. 94 –101.
8. Winters H. et al. Control of biological fouling in seawater reverse osmosis desalination. // Desalination. 1983. V. 47, p. 233 – 238.
9. Bettinger G. E. Controlling biological activity in a surface water reverse osmosis plant. // Desalination. 1983. V. 38, p. 419 – 424.
10. Pervov A.G., Telitchenko M.M. Prediction of biological growth in RO systems and its influence on membrane performance. // Desalination. 1996. V. 105, p.173.
11. Pervov A.G. A simplified RO process design based on understanding of fouling mechanisms. // Desalination. 1999. V. 126, p. 227-247.
12. Flemming H.-C., Schaule G. How do performance parameters respond to initial biofouling of membranes? // Fourth national Meeting of the NAMS, San Diego, California, 1991, May 29 –31, 15 B.
13. Flemming H.-C., Schaule G. Biofouling on membranes – a microbiological approach. // Desalination. 1988. V. 70, p. 96 – 119.
14. Lipp P., Baldauf G., Schick R., Elsenhans K., Stabel H.-H. Integration of ultrafiltration to conventional drinking water treatment for a better particle removal – efficiency and costs? // Desalination. 1998. V. 119, p. 133-142.
15. Wilf I. New membrane research and development achievements. // Desalination and Water Reuse. 2001. V. 10/1, p. 28-33.
16. Flemming H. C., Schaule G., Investigation on biofouling of reverse osmosis and ultrafiltration membranes. Part 2, Analysis and removal of surface films. Vom Wasser 73, 1989, p.287-301.
17. Pasmore M., Todd P., Smith S., Baker D., Silverstein J., Coons D., Bowman C.N. Effects of ultrafiltration membrane surface properties on *Pseudomonas aeruginosa* biofilm initiation for the purpose of reducing biofouling. // J. Membrane Science. 2002. V. 194, p. 15-32.
18. Андрианов А.П., Первов А.Г. Методика определения параметров эксплуатации ультрафильтрационных систем очистки природных вод. // Критические технологии. Мембраны. 2003. №2 (18).
19. Андрианов А.П., Первов А.Г. Оптимизация процесса обработки воды методом ультрафильтрации. // Водоснабжение и сан. техника. 2003. №6, стр.7-9.