

УДК 628.1 + 66.094.3 – 926.214

Н.А. Клименко, Е.А. Самсоны-Тодорова, Л.А. Савчина

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ КОАГУЛЯЦИОННОЙ ОЧИСТКИ ДНЕПРОВСКОЙ ВОДЫ

Институт коллоидной химии и химии воды
им. А.В. Думанского НАН Украины, г. Киев
savchyna.l@gmail.com

Исследована возможность повышения эффективности коагуляционной очистки воды р. Днепр без увеличения дозы коагулянта. Показан синергизм сочетания предварительного озонирования и коагуляции при фиксированной дозе коагулянта. Использование доз озона в диапазоне 2,9 – 3,6 мг/дм³ наиболее целесообразно в летние месяцы, когда содержание общего органического углерода в воде увеличивается. Возрастание доли биологически доступного органического углерода при таких дозах не наблюдается.

Ключевые слова: доза коагулянта, коагуляция, озонирование, природные органические вещества, синергический эффект.

Введение. Использование коагуляции – флокуляции для осветления и обесцвечивания природных вод является практически обязательной стадией при всех вариантах технологических схем подготовки питьевой воды из поверхностных водоисточников. В последние годы все больше внимания уделяется извлечению из воды не только взвешенных (мутность) и окрашенных (цветность), но и растворенных (зачастую бесцветных) природных органических веществ (ПОС) [1 – 6]. Эти вещества – ключевые прекурсоры образования бипродуктов при хлорировании. Они препятствуют удалению других загрязняющих веществ, служат источником отравления мембран, вносят вклад в коррозию и являются субстратом для бактериального роста в распределительных системах [7].

Для удаления растворенных ПОС используют разнообразные методы: мембранное фильтрование (80 – 90 % удаления) [8], ионный

© Н.А. Клименко, Е.А. Самсоны-Тодорова, Л.А. Савчина, 2014

обмен – адсорбция (60 – 80 %) [9], озонирование – биодegradация (25 – 75%) [10] и коагуляция с катионными добавками (10 – 60%) [1, 5]. Несмотря на то, что наиболее высокая степень удаления ПОС характерна для таких процессов, как мембранное фильтрование и адсорбция, они остаются достаточно дорогостоящими для использования на централизованных станциях водоснабжения и обычно требуют предподготовки. Поэтому предпочтение отдается методам коагуляции – флокуляции с последующим осаждением [11].

Механизм коагуляционного удаления ПОС заключается в нейтрализации заряда коллоидных частиц, комплексообразовании и адсорбции на осажденных флокулах и гидроксидах металла [3, 5]. Оптимальное условие для процесса коагуляции ПОС – кислая среда между изоэлектрической точкой коагулянта и ПОС. Это соответствует величинам pH 4,5 – 5,5 для солей железа и 5 – 6 – для солей алюминия [5].

При оценке эффективности удаления ПОС в процессе коагуляции необходимо учитывать чрезвычайное разнообразие их состава и возможность изменения в зависимости от места расположения водозабора и сезона. Гидрофильная фракция ПОС содержит главным образом алифатический углерод и азотсодержащие соединения (карбоксильные кислоты, углеводороды, протеины и др.). Гидрофобная фракция состоит в основном из гуминовых и фульвокислот, молекулы которых обогащены ароматическим углеродом, фенольными структурами и сопряженными двойными связями [12, 13]. Исходя из различного состава ПОС, можно ожидать и различную степень их удаления в процессах коагуляции.

Для оценки доли ароматических соединений в составе ПОС целесообразно использовать параметр SUVA (specific ultraviolet absorption), представляющий собой величину абсорбции при $\lambda = 254$ нм (UV_{254}) на единицу концентрации общего органического углерода (ООУ) [14]. Известно, что при величине SUVA > 4 вода содержит преимущественно гумусовые вещества с высокой гидрофобностью; степень удаления ПОС коагулянтном, содержащим алюминий, превышает 50%. При величине SUVA, равной 2 – 4, ПОС содержат смесь гидрофобных и гидрофильных соединений, а при SUVA < 2 – это в основном негуминовые вещества с низкими гидрофобностью и молекулярной массой. Степень удаления этих веществ алюминиевым коагулянтом составляет 25 – 50% [3].

В [14] показано, что величина SUVA для днепровской воды в районе водозабора Днепровской водопроводной станции в течение года

находится в пределах 3,0 – 3,5 дм³/(м·мг), т.е. содержит смесь веществ гумусовой и негумусовой природы. При этом степень удаления ПОС по величине *SUVA* колеблется в диапазоне от 23,0 до 41,1%, т.е. она относительно невелика, что может обусловить образование токсических продуктов обеззараживания на заключительной стадии подготовки воды.

Традиционно сложившийся подход к коагуляционной подготовке воды нацелен преимущественно на удаление взвешенных веществ и ее обесцвечивание; рациональную дозу коагулянта определяют по изменению этих параметров. Однако исследования последних лет показали, что оптимизацию процесса коагуляционной очистки воды необходимо проводить по степени удаления растворенных органических веществ, чтобы предотвратить нежелательные последствия на последующих стадиях очистки и транспортировании воды [3, 5, 11].

Дозу коагулянта, необходимую для осуществления так называемой "усиленной" коагуляции, определяют как количество, при котором последовательное добавление коагулянта с шагом 10 мг/дм³ приводит к снижению содержания ПОС. Рациональной дозой будет та, при которой последние 10 мг/дм³ приводят к снижению концентрации ПОС менее чем на 0,3 мг/дм³ при оптимальной величине рН [1, 4 – 6]. Оптимум соотношения рН : доза коагулянта по максимальному удалению ООУ определяется как оптимизированная "усиленная" обработка воды.

Естественно, что доза при "усиленной" коагуляции больше, чем доза при так называемой "базовой" или стандартной коагуляции [1]. Однако увеличение дозы коагулянта для повышения степени удаления ПОС нецелесообразно как с экологической, так и экономической точек зрения. Поэтому более предпочтительно использовать для повышения эффективности коагуляции другие методы. Нам представляется перспективным применение предварительного озонирования (далее пред-озонирование) перед коагуляцией с учетом специфики состава ПОС днепровской воды и их сезонных изменений.

Цель данной работы – исследование возможности повышения эффективности коагуляционной очистки днепровской воды с учетом специфики состава ПОС в воде и их сезонных изменений без увеличения дозы коагулянта.

Методика эксперимента. В качестве объектов исследования были выбраны днепровская вода в месте водозабора Днепроградской водопровод-

ной станции (ковш) и она же после стадии коагуляции в летний и осенний периоды.

Цветность воды определяли фотометрическим методом согласно ГОСТу 3351-74 [15]. ООУ определяли методом каталитического сжигания при 800°C на приборе Shimadzu TOC-V CSN (Япония), UV_{254} – на двухлучевом спектрофотометре Unicо 4802 при длине волны $\lambda = 254$ нм, используя кварцевую кювету с $l = 1$ см. Величину SUVA ($dm^3/(m \cdot mg)$) рассчитывали по формуле [16]

$$SUVA = \frac{UV_{254}}{OOU} \cdot 100.$$

Для определения доли биологического доступного органического углерода (БДОУ) в ООУ применяли методику, представленную в [17].

Характеристики исходной днепровской воды по показателям цветности, содержания ООУ и БДОУ, величинам UV_{254} и SUVA приведены в табл. 1.

Таблица 1. Характеристики исходной днепровской воды

Время отбора пробы	Цветность, град	ООУ, мг/дм ³	UV_{254}	SUVA, дм ³ /(мг · м)	БДОУ, мг/дм ³
Июнь	78	16,1	0,54	3,37	2,0
Ноябрь	44	11,2	0,34	3,01	0

Воду озонировали при помощи генератора озона периодического действия следующим образом: каждые 6 дм³ воды обрабатывали озон-воздушной смесью, пропуская 10; 20; 30; 40; 50; 70 и 90 дм³ этой смеси, что соответствовало дозам озона 1,0; 1,7; 2,4; 3,0; 3,5; 3,8 и 4,0 мг О₃/дм³. Схема установки для обработки воды озонированием приведена на рис. 1.

Коагулирование проводили по методике, описанной в [18].

Результаты и их обсуждение. В первой серии экспериментов определена оптимальная доза коагулянта в соответствии с методикой для "усиленной" коагуляции в процессе без предозонирования (рис. 2).

При проведении экспериментов величина рН воды находилась в диапазоне 5 – 6,5, что являлось наиболее эффективным при использовании алюминиевого коагулянта [4, 19 – 22]. Как видно из рис. 1, оптимальные дозы "усиленной" коагуляции по степени удаления ООУ

составляли 110 и 75 мг/дм³ соответственно в июне и ноябре, а для снижения величины UV_{254} – 95 и 80 мг/дм³. Аналогичную процедуру проводили для установления оптимальной дозы коагулянта при использовании предозонирования перед коагуляцией. При этом "базовые" дозы коагулянта составляли 105 и 60 мг/дм³ соответственно в июне и ноябре.

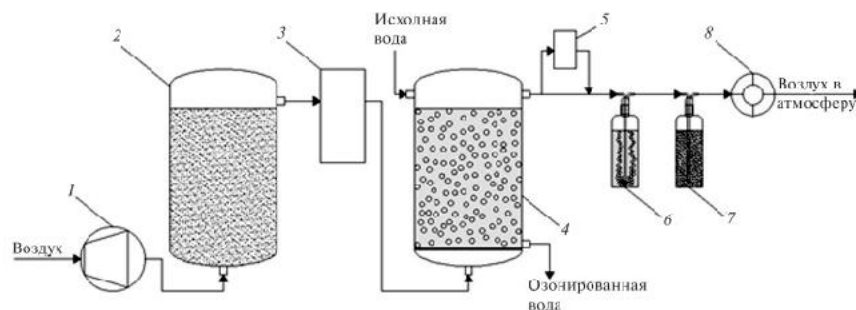


Рис. 1. Схема установки для озонирования воды: 1 – компрессор; 2 – осушитель воздуха с индикаторным силикагелем; 3 – генератор озона; 4 – реактор (барботажная колонна); 5 – датчик концентрации озона; 6 – колба Дрекселя с йодидом калия; 7 – колба Дрекселя с активным углем; 8 – газовый счетчик.

На рис. 3, 4 представлены данные по определению оптимальной дозы при "усиленной" коагуляции по параметрам содержания ООУ и величины UV_{254} до и после предозонирования воды.

Как видно из рис. 3, в июне, для которого характерно присутствие смеси как гидрофобных, так и гидрофильных соединений, предварительное озонирование при подаче 1,7 – 3,5 мг озона на 1 дм³ воды позволяет снизить дозу коагулянта по ООУ до 70 – 80 против 110, а по UV_{254} – до 75 против 95 мг/дм³. Снижение дозы коагулянта на 30 – 40 мг/дм³ при сохранении эффекта очистки воды является существенным и с экономической, и экологической точек зрения.

В ноябре (см. рис. 4), когда для воды характерно наиболее высокое содержание негуминовых соединений с низкими гидрофобностью и молекулярной массой, предварительное озонирование воды практически не приводит к снижению дозы коагулянта при усиленной коагуляции. При этом следует отметить, что предварительное озонирование в ноябре ухудшает эффект снижения величин UV_{254} и ООУ (хоть и в меньшей степени, чем UV_{254}). Это обусловлено, вероятно, тем, что в

воде преобладают гидрофобные ПОС, окисление которых повышает степень их гидрофильности и снижает тем самым эффективность коагуляции.

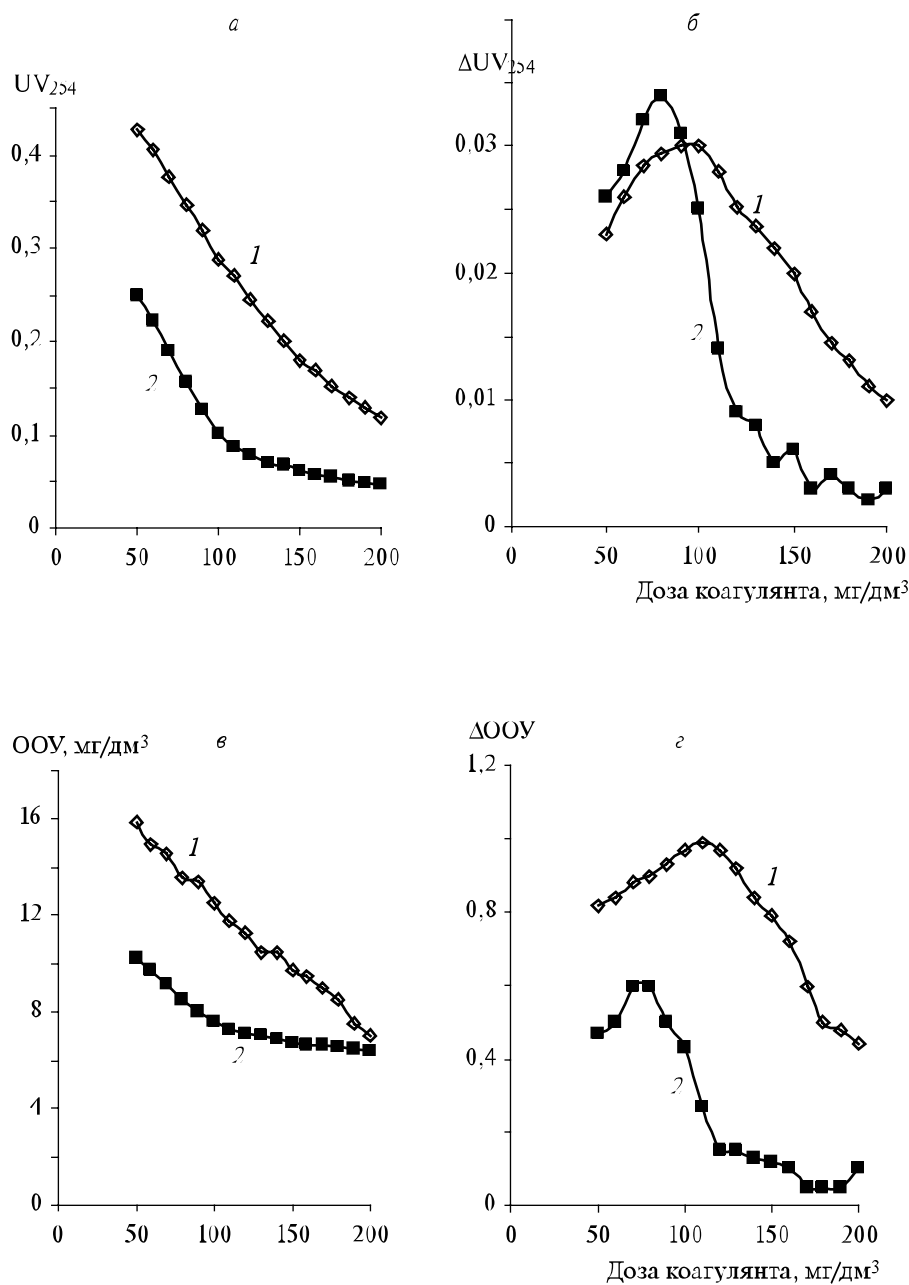


Рис. 2. Изменение величин UV_{254} (а, б) и OOU (в, г) при коагулировании неозонированной днепровской воды: 1 – июнь; 2 – ноябрь.

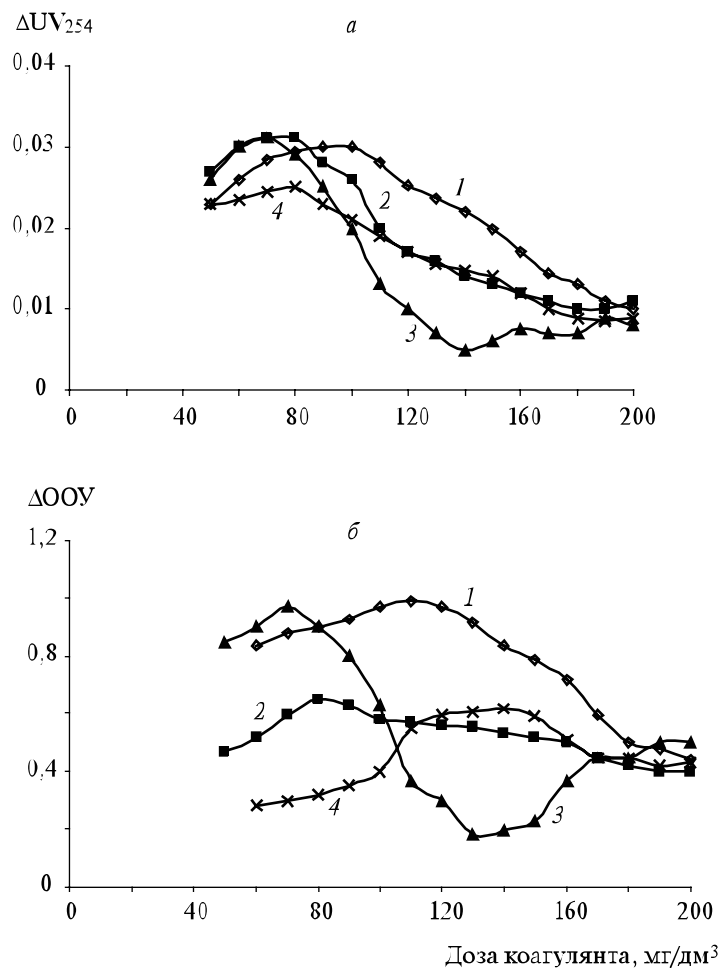


Рис. 3. Изменение величин UV_{254} (а) и $ООУ$ (б) при коагулировании озонированной днепровской воды в июне. Доза озона: 1 – 0; 2 – 1,7; 3 – 3,5; 4 – 4,0 мг/дм³.

Анализ полученных экспериментальных данных позволяет судить о синергизме сочетания предозонирования и коагуляции при фиксированной дозе коагулянта. Если сопоставить степень удаления органических веществ по величине $ООУ$ при одинаковой дозе коагулянта без и с предозонированием, то можно заметить наличие синергического эффекта при использовании предозонирования (табл. 2). В данной серии опытов коагуляцией удаляется лишь 17,5 % $ООУ$.

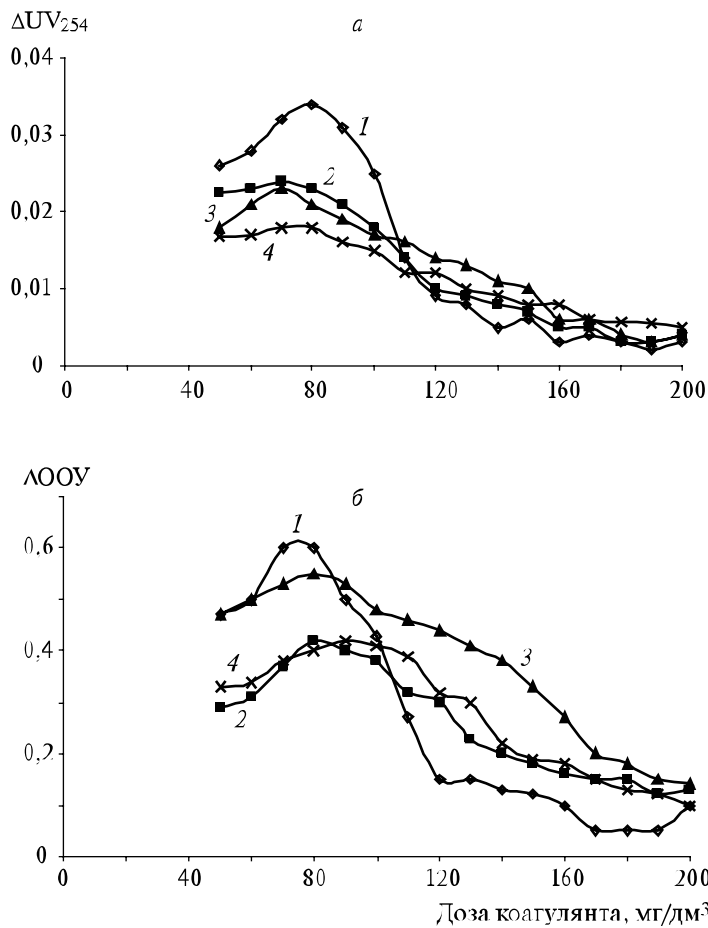


Рис. 4. Изменение величин UV_{254} (а) и ООУ (б) при коагулировании озонированной днепровской воды в ноябре. Доза озона: 1 – 0; 2 – 1,7; 3 – 3,5; 4 – 4,0 мг/дм³.

Таблица 2. Эффективность удаления ООУ из днепровской воды при использовании коагуляции с предозонированием (доза коагулянта – 100 мг/дм³)

Доза озона, мг/дм ³	Кол-во удаленного ООУ, %		Прирост кол-ва удаленного ООУ при предозонирова- нии, %
	Озонирование	Озонирование и коагуляция	
0	–	17,5	
1,7	1,3	18,2	–0,6
2,4	1,9	27,7	8,3
3,5	3,1	40,6	20,0
4,0	6,5	25,9	1,9

Анализ данных табл. 2 показывает, что сумма количеств удаленного ООУ только коагуляцией и только озонированием меньше, чем количество удаленного ООУ при коагуляции с предозонированием.

Влияние озонирования на эффективность коагуляции обусловлено, вероятно, следующими причинами. При определенных дозах озона окисление ПОС гумусовой природы вызывает образование некоторого количества гидрофобных нейтральных и со средней молекулярной массой соединений, которые эффективнее удаляются в процессе коагуляции. При увеличении дозы озона окисление приводит к образованию более гидрофильных (по сравнению с исходными) соединений с низкой молекулярной массой [23 – 25]. Однако эффект озонирования может сказываться и на коагуляции ПОС негумусового характера. Это, скорее всего, обусловлено тем, что в гидрофильную фракцию ПОС входят главным образом алифатические углеводороды, карбоксильные кислоты, протеины. При окислении часть алифатических углеводородов может образовывать карбоновые кислоты или альдегиды, которые легко окисляются до карбоновых кислот. Комплексы карбоновых кислот с алюминием могут адсорбироваться на гидроксидах металлов или захватываться продуктами гидролиза, повышая эффективность коагуляции [3].

Однако при предозонировании воды дозами, отличными от тех, которые положительно влияют на процесс коагуляции, можно ожидать и окисления ПОС в более гидрофильные и низкомолекулярные соединения, затрудняющие коагуляцию. Таким образом, для обработки каждого конкретного типа воды необходимо установить рациональную дозу озона.

В табл. 3 приведены данные коагуляционной очистки воды после предозонирования в период с января по декабрь.

Таблица 3. Эффективность коагуляционной очистки днепровской воды после предозонирования (дозы коагулянта – 100, озона – 3,2 – 3,5 мг/дм³)

Время отбора проб	Снижение величины ООУ, %		
	Озонирование	Коагуляция	Озонирование и коагуляция
Январь	0,1	17,6	24,1
Февраль	0,2	20,8	27,0
Март	0,7	19,3	25,0

Продолжение таблицы 3

Апрель	0,2	18,6	29,0
Май	0,6	21,8	32,0
Июнь	0,3	17,5	40,6
Июль	0,5	28,6	46,4
Август	0,3	25,1	44,3
Сентябрь	1,4	22,2	33,4
Октябрь	2,0	20,3	29,6
Ноябрь	2,6	20,3	24,5
Декабрь	1,5	19,9	22,8

Как видно из указанной таблицы, использование доз озона в заданном диапазоне наиболее целесообразно в летние месяцы, когда содержание ООУ в воде возрастает. При этом возрастают величины UV_{254} и $SUVA$, что свидетельствует о повышении содержания ПОС гумусового характера.

При выборе дозы озона целесообразно принимать во внимание не только эффективность последующей коагуляционной очистки воды, но и возможность образования при озонировании биологически доступных органических веществ. Известно, что БДОУ является субстратом для роста микроорганизмов в распределительной системе [2]. В табл. 4 приведены данные по изменению содержания БДОУ в днепровской воде при озонировании ее различными дозами озона.

Таблица 4. Зависимость образования биodeградируемого органического углерода в днепровской воде от дозы озона

Вода	Доза озона, мг/дм ³	БДОУ, мгС/дм ³	
		ноябрь	июнь
Исходная	—	0	2,0
Озонированная	1,7	0	0,79
	3,5	0,91	1,58
	4,0	0	2,26
Озонированная и коагулированная	1,7	0,43	0,43
	3,5	0	0,59
	4,0	0,88	0,82

Как видно из указанной таблицы, предозонирование днепровской воды при дозе озона $3,5 \text{ мг/дм}^3$ в осенний период не дает прироста БДОУ, а летом приводит к небольшому возрастанию, но в $\sim 2,7$ меньше, чем при озонировании воды без коагуляции.

Выводы. Показано, что повышение эффективности очистки днепровской воды методом коагуляции в теплый период года, когда содержание ПОС в воде наиболее высокое, можно достигнуть путем сочетания предозонирования неосветленной воды с последующей ее коагуляционной обработкой. Доза коагулянта может быть снижена по сравнению с обычно используемыми дозами в этот период на 30 – 40% при сохранении одинакового эффекта очистки. Рациональные дозы озона находятся в диапазоне $2,9 - 3,6 \text{ мг/дм}^3$. Возрастание доли биологически доступного органического углерода при таких дозах не наблюдается и его концентрация снижается в $\sim 2,5$ раза после коагуляции с предозонированием. Для холодного периода года эффективность сочетания этих процессов снижается вследствие изменения качественного состава природных органических веществ.

Резюме. Досліджено можливість підвищення ефективності коагуляційного очищення води р. Дніпро без збільшення дози коагулянту. Показано синергізм поєднання попереднього озонування та коагуляції за фіксованої дози коагулянту. Використання доз озону в діапазоні $2,9 - 3,6 \text{ мг/дм}^3$ є найдоцільнішим у літні місяці, коли вміст загального органічного вуглецю у воді збільшується. Зростання частки біологічно доступного органічного вуглецю за таких доз не спостерігається.

N.A. Klymenko, O.O. Samsoni-Todorova, L.A. Savchyna

INCREASE OF WATER TREATMENT PROCESSES EFFICIENCY AT COAGULATION OF DNIEPER WATER

Summary

Efficiency enhancement possibility of the coagulation water treatment of Dnieper River without the coagulant dose increasing was researched. Synergism of the pre-ozonation and coagulation combination at a fixed coagulant dose was shown. Ozone dose using in a range $2,9 - 3,6 \text{ mg/dm}^3$ is the most appropriate

in summer months when the content of dissolved organic carbon in water is increased. Increasing of the biodegradable organic carbon part is not observed at these doses.

Список использованной литературы

- [1] Volk C., Bell K., Ibrahim E., Verges D., Amy G., Lechevallier M. // *Water Res.* – 2000. – **34**, N 12. – P. 3247 – 3257.
- [2] Page D.W., van Leeuwen J.A., Spark K.M., Drikas M., Withers N., Mulcahy D.E. // *Ibid.* – 2002. – **36**, N 19. – P. 4884 – 4892.
- [3] Matilainen A., Vepsäläinen M., Sillanpää M. // *Adv. Colloid and Interface Sci.* – 2010. – **159**, N 2. – P. 189 – 197.
- [4] Chow C.W.K., van Leeuwen J.A., Fabris R., Drikas M. // *Desalination.* – 2009. – **245**, N 1/3. – P. 120 – 134.
- [5] Sharp E.L., Parsons S.A., Jefferson B. // *Sci. Total Environ.* – 2006. – **363**, N 1/3. – P. 183 – 194.
- [6] Yan M., Wang D., Ni J., Qu J., Ni W., van Leeuwen J. // *Separ. and Purific. Technol.* – 2009. – **68**, N 3. – P. 320 – 327.
- [7] Jacangelo J. G., De Marco J., Owen D. M., Randtke S. J. // *J. Amer. Water Works Assoc.* – 1995. – **87**. – P. 64 – 77.
- [8] Pikkarainen A.T., Judd S. J., Jokela J., Gillberg L. // *Water Res.* – 2004. – **38**, N 2. – P. 455 – 465.
- [9] Summers R.S., Roberts P.V. // *J. Colloid and Interface Sci.* – 1998. – **122**, N2. – P. 382 – 397.
- [10] Graham N. J. D. // *Water Sci. and Technol.* – 1999. – **40**, N 9. – P.141 – 148.
- [11] Wong H., Mok K.M., Fan X.J. // *Desalination.* – 2007. – **210**, N 1/3. – P. 44 – 51.
- [12] Swietlik J., Dabrowska A., Raczyk-Stanisawiak U., Nawrocki J. // *Water Res.* – 2004. – **38**, N 3. – P. 547 – 558.
- [13] Goncharuk V.V., Klimenko N.A., Savchina L.A., Vrubeľ T.L., Kozyatnik I.P. // *J. Water Chem. and Technol.* – 2006. – **28**, N1. – P. 2 – 49.
- [14] Klimenko N.A., Samsoni-Todorova O.O., Savchina L.A., Lavrenchuk I.N., Zasyad'ko T.N. // *Ibid.* – 2012. – **34**, N3. – P. 260 – 272.
- [15] *Вода питьевая. Методы анализа.* – М.: Гос. комитет СССР по стандартам, 1984. – 240 с.
- [16] Edzwald J.K., Tobiasson J.E. // *Water Sci. and Technol.* – 1999. – **40**. – P. 63 – 70.

- [17] *Klimenko N.A., Kozyatnik I.R., Savchina L.A., Pavlikovskaya I.V., Vrubeľ T.L.* // *J. Water Chem. and Technol.* – 2006. – **31**, N 6. – P. 405 – 409.
- [18] *Строкач П.П., Кульский Л.А.* Практикум по технологии очистки природных вод. – Минск: Высш. шк., 1980. – 320 с.
- [19] *Chow C.W.K., Fabris R., van Leeuwen J., Wang D., Drikas M.* // *Environ. Sci. and Technol.* – 2008. – **42**, N 17. – P. 6683 – 6689.
- [20] *Berube D., Dorea C. C.* // *Water Sci. and Technol.* – 2008. – **8**, N 5. – P. 505 – 511.
- [21] *Shin J. Y., Spinette R. F., O'Melia C. R.* // *Environ. Sci. and Technol.* – 2008. – **42**, N 6. – P. 2582 – 2589.
- [22] *Yan M., Wang D., Ni J., Qu J., Chow C. W. K., Liu H.* // *Water Res.* – 2008. – **42**, N 13. – P. 3361 – 3370.
- [23] *Yan M., Wang D., Shi B., Wang M., You Yan.* // *Chemosphere.* – 2007. – **69**, N 11. – P. 1695 – 1702.
- [24] *Liu H., Wang D., Wang M., Tang H., Yang M.* // *Colloid Surf., A.* – 2007. – **294**, N 1/3. – P. 111 – 119.
- [25] *Liu H., Cheng F., Wang D.* // *Desalination.* – 2009. – **249**, N 2. – P. 596 – 601.

Поступила в редакцию 29.10.2013 г.