

УДК 628.1 + 66.094.3 – 926.214

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

**СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ  
ПРЕОЗОНИРОВАНИЯ И ПРЕХЛОРИРОВАНИЯ ВОДЫ  
Р. ДНЕПР В ПРОЦЕССАХ ВОДОПОДГОТОВКИ**

Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского  
НАН Украины, г. Киев  
samsoni@online.ua

*Исследована эффективность очистки воды р. Днепр в процессах предварительного окисления, коагуляции и адсорбции с использованием озона и хлора. Показано, что предварительное озонирование воды повышает суммарный эффект ее очистки от растворенных органических веществ на 54% по сравнению с прехлорированием.*

**Ключевые слова:** биофильтрование, коагуляция, озонирование, природные органические соединения, хлорирование.

**Введение.** Для природной воды в местах водозабора Днепровского каскада характерно достаточно высокое содержание природных органических веществ, что негативно сказывается на качестве получаемой питьевой воды [1]. Известно, что природные органические соединения (ПОС) представляют собой сложный комплекс различных органических веществ, включающих гуминовые соединения, углеводы, аминокислоты, карбоксильные кислоты и другие, и являются прекурсорами образования большинства токсических вторичных продуктов обеззараживания [2, 3].

Чаще всего в технологиях подготовки питьевой воды из поверхностных источников в Украине используют предварительное хлорирование воды с последующей коагуляцией и отстаиванием. Это обуславливает образование уже на первой стадии обработки воды тригалогенметанов, галогенуксусных кислот, хлорированных кетонов и галогенацетонитрилов при взаимодействии с хлором природных органических веществ с высокой молекулярной массой, гуминовых и фульвиновых

© Е.А. Самсоны-Тодорова, Н.А. Клименко, Л.А. Савчина, 2015

кислот и ароматических структур [2,4]. Альтернативой прехлорированию воды может быть ее предварительное озонирование.

Известно, что озонирование сырой воды приводит к более высокому потенциалу образования карбоксильных кислот по сравнению с хлорированием – 10,8 – 62,8 мкг/мг общего органического углерода (ООУ) при озонировании и 5,3 – 17,9 мкг/мг ООУ при хлорировании [5]. Это, в свою очередь, может улучшить эффективность последующей коагуляции вследствие образования нерастворимых комплексов в процессе коагуляции, как было показано в [6, 7]. После коагуляции в воде остаются гидрофильные продукты окисления ПОС, что может улучшить эффект последующей глубокой доочистки воды на биологически активном угле (БАУ). В случае использования хлорирования в воде образуется больше гидрофобных продуктов окисления [8] и уменьшается микробная загрязненность воды. Кроме того, при хлорировании воды р. Днепр образуется в ~ 2 раза меньше биodeградируемых продуктов окисления, чем при озонировании. Это позволяет заключить, что биофильтрование воды через БАУ после прехлорирования будет менее эффективным, чем в случае преозонирования. Хотя использование преозонирования с последующим биофильтрованием является известным технологическим приемом, каждый источник водоснабжения имеет свои особенности по содержанию и составу природных органических веществ, наличие которых обуславливает конечное качество очищенной воды по содержанию вторичных продуктов обеззараживания и поведение воды в коммуникационных системах. В работе [3] наглядно показано, что эффекты озонирования и хлорирования природной воды из двух разных источников существенно отличаются.

Таким образом, повышение эффективности барьерной функции активного угля (АУ) можно достичь путем фильтрования воды через БАУ в сочетании с предварительной окислительной обработкой воды озоном [9, 10]. Так, окисление озоном приводит к снижению молекулярной массы ПОС, уменьшению их ароматичности и увеличению количества карбоксильных групп [11]. Известно, что повышение степени очистки воды от ПОС после окислительной обработки воды путем фильтрования через БАУ обусловлено увеличением образования в их составе биodeградируемой фракции ООУ [2].

Анализ данных, приведенных в [2, 11], показывает, что оптимальные для усиления биодеструкции ПОС дозы озона могут колебаться от

0,2 – 0,4 до 1 – 2 мг/мг ООУ в зависимости от качества воды в источнике водоснабжения. В [12] отмечено, что образование определенной доли биологически доступной фракции ООУ при озонировании является функцией состава воды источника, а не дозы хлора или озона. Поэтому выбор способа предварительной окислительной обработки природной воды и процесса последующей адсорбционной очистки воды после окислительной обработки в режиме биофильтрации необходимо осуществлять для конкретного водозабора в течение различных сезонов года.

Цель данной работы – сравнительное исследование эффективности биофильтрации днепровской воды в течение шести месяцев через активный уголь после предварительной обработки воды окислителем (хлором или озоном) и коагуляции.

**Методика эксперимента.** При проведении экспериментов в статических условиях в качестве объектов исследования использовали воду р. Днепр в месте водозабора Днепровской водопроводной станции (ДВС) и эту же воду после стадии коагуляции. При проведении экспериментов в динамических условиях использовали также воду р. Днепр из ковша после окисления озоном или хлором и последующего коагулирования. Все эксперименты проводили в весенний, летний и осенний периоды (с мая по октябрь), когда вода содержит наибольшее количество органических соединений. В качестве загрузки адсорбционной колонны был выбран косточковый активный уголь (КАУ) мезопористой природы [13].

ООУ определяли методом каталитического сжигания при 800 °С на приборе Shimadzu TOC-V CSN (Япония).

Схемы подготовки воды с преозонированием и прехлорированием приведены на рис. 1. Воду озонировали при помощи генератора озона периодического действия. Дозы озона находились в интервале 3 – 4 мг О<sub>3</sub>/дм<sup>3</sup>, дозы хлора – 7 – 9 мг/дм<sup>3</sup>.

Коагулирование проводили по методике, описанной в [14]. Дозы сульфата алюминия, определенные в результате пробного коагулирования, были в интервале 90 – 100 мг/дм<sup>3</sup>. Перед подачей на песчаный фильтр воду отстаивали в течение 1,5 ч. Скорость ее фильтрования через угольный фильтр поддерживали в пределах 5 м/ч, чтобы продолжительность контакта раствора с адсорбентом составляла ~ 20 мин, а масса АУ, загруженного в адсорбционную колонну, – 200 г.

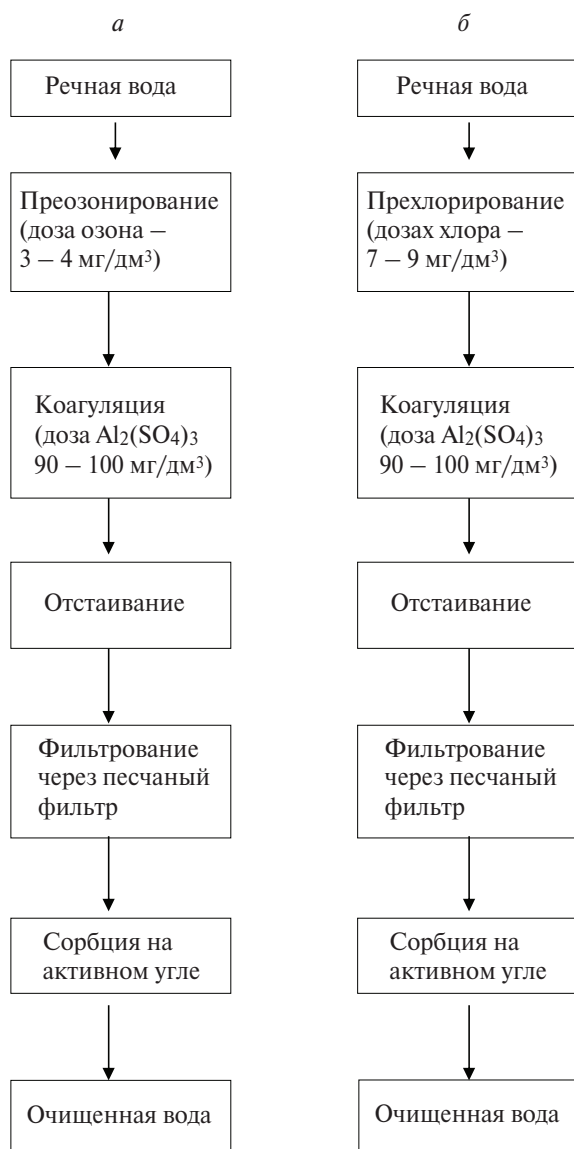


Рис. 1. Схемы подготовки воды с преозонированием (а) и прехлорированием (б).

**Результаты и их обсуждение.** Ранее было показано [15], что эффективность биодеструкции адсорбированных органических веществ в слое БАУ зависит от величины свободной энергии адсорбции Гиббса ( $-\Delta G_a^0$ ) – чем она больше, тем менее успешно протекает процесс биофильтрования и наоборот. Иными словами, чем меньше адсорбируемость органического вещества, тем лучше оно подвергается биодegradации в адсорбционном слое. Поэтому первым этапом при исследовании

довании условий эффективного биофильтрования воды, содержащей ПОС, после предварительного окисления и коагуляции было определение изменения эффективности адсорбции ПОС после окислительной обработки воды. Для оценки изменения сродства к адсорбенту ПОС природной воды р. Днепр измерены изотермы адсорбции этих соединений из воды, отобранной непосредственно в точке водозабора ДВС, и из этой же воды после предварительного окисления хлором или озоном с последующей коагуляцией алюминиевым коагулянтом.

На основе измеренных изотерм адсорбции определены изменения свободной энергии адсорбции с использованием метода условного компонента. Для анализа данных изотерм, позволяющих судить об изменении адсорбируемости ПОС из воды в результате окисления–коагуляции, было использовано уравнение Фрейндлиха [16].

В первой серии опытов изучено влияние озонирования на изменение параметров адсорбируемости днепровской воды.

На рис. 2 приведены изотермы адсорбции воды, отобранной непосредственно в точке водозабора ДВС. Как видно, озонирование приводит к изменению формы изотермы адсорбции и относительно резкому росту величины удельной адсорбции  $a_p$  при равновесных концентрациях  $C_p > 6$  мг С/дм<sup>3</sup> с увеличением дозы озона от 1,7 до 4,0 мг/дм<sup>3</sup>. Изменение формы изотермы может быть обусловлено, с одной стороны, уменьшением размеров сложных молекул ПОС, что облегчает условия их диффузии в пористое пространство АУ, а с другой – резкие перегибы в ходе изотерм адсорбции могут быть обусловлены химическим взаимодействием видоизмененных в результате озонирования молекул ПОС и образования новых функциональных групп (например, фенольных, альдегидных или карбоновых кислот), а также образующих через водородные связи димеры, тримеры и др.

На основе измеренных изотерм адсорбции были определены константы уравнения Фрейндлиха, которые позволяют характеризовать адсорбционную активность компонентов адсорбционной системы по отношению к растворенным веществам (табл. 1).

Хотя константы формального уравнения Фрейндлиха не имеют физического смысла, в [17, 18] предполагается, что  $K_F$  характеризует адсорбционную емкость сорбента, а  $1/n$  – неоднородность энергетических взаимодействий при адсорбции из многокомпонентной системы.

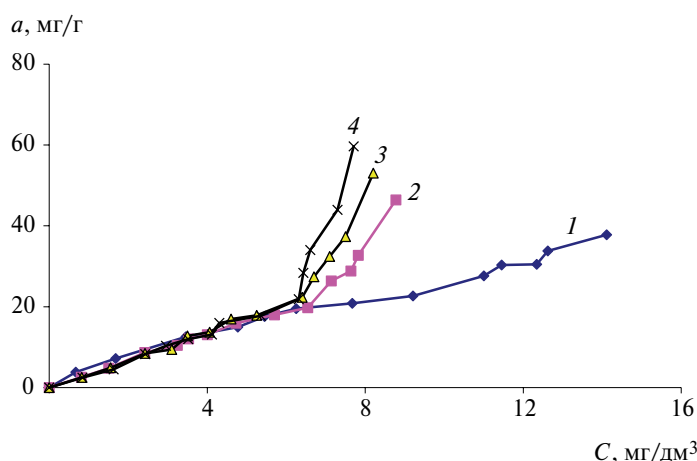


Рис. 2. Изотермы адсорбции ПОС из озонированной исходной днепровской воды. Дозы озона: 0 (1); 1,7 (2); 3,5 (3); 4,0 мг  $O_3$ /дм<sup>3</sup> (4).

Таблица 1. Влияние озонирования на изменение адсорбционных характеристик ПОС в воде, отобранной в месте водозабора днепровской водопроводной станции

Доза озона, мг/дм <sup>3</sup>	Константы уравнения Фрейндлиха		$-\Delta G_a^0$ , кДж/моль
	$K_F$	$1/n$	
0	4,98	0,73	23,0
1,7	3,29	0,99	19,8
3,5	3,12	1,07	19,8
4,0	2,94	1,10	19,8

Как видно из табл. 1, озонирование воды из ковша приводит к существенному снижению константы  $K_F$ , что свидетельствует об ухудшении адсорбируемости окисленных молекул ПОС, а увеличение значения  $1/n$  — о возрастании энергетической неоднородности при взаимодействии адсорбата и адсорбента. Повышение дозы озона незначительно снижает  $K_F$  и  $1/n$ . Это согласуется с предположениями об образовании в результате озонирования более гидрофильных молекул ПОС меньших размеров, что приводит к снижению их адсорбируемости. Об этом свидетельствует и сравнение величин изменения свободной энергии адсорбции молекул ПОС до и после озонирования. Величина  $-\Delta G_a^0$  изменяется после озонирования на 3,2 кДж/моль и не зависит от дозы озона (см. табл. 1).

Иная картина наблюдается при рассмотрении изотерм адсорбции ПОС из воды, которая прошла коагуляционную очистку на ДВС. Как видно из рис. 3, озонирование воды после коагуляции заметно влияет на

вид изотерм адсорбции. Резкое возрастание величины  $a_p$  начинается при более низкой равновесной концентрации  $C_p$ ; влияние дозы озона является более существенным и, в отличие от воды из ковша, имеет другой характер, т.е. смещение величины  $C_p$  в точке перегиба изотермы адсорбции находится в ряду доз озона  $1,7 < 3,5 < 4,0$  мг/дм<sup>3</sup>. В соответствии с изменением  $K_F$  изменяется и  $-\Delta G_a^0$ . Как видно из табл. 2, озонирование при дозе 1,7 мг/дм<sup>3</sup> приводит к увеличению адсорбируемости продуктов ПОС после озонирования – коагуляции, а дальнейшее повышение дозы озона уменьшает ее.

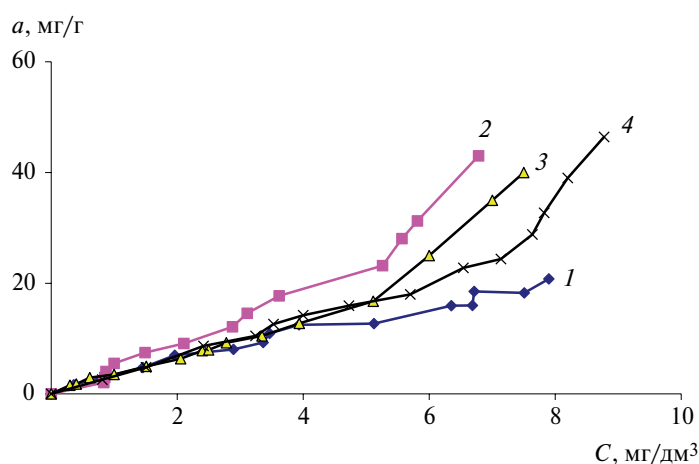


Рис. 3. Изотермы адсорбции ПОС из озонированной днепровской воды, предварительно прошедшей коагуляционную очистку на днепровской водопроводной станции. Дозы озона: 0 (1); 1,7 (2); 3,5 (3); 4,0 мг  $O_3$ /дм<sup>3</sup> (4).

Таблица 2. Влияние озонирования на изменение адсорбционных характеристик ПОС в воде после коагуляции и озонирования

Доза озона, мг/дм <sup>3</sup>	Константы уравнения Фрейндлиха		$-\Delta G_a^0$ , кДж/моль
	$K_F$	1/n	
0	3,71	0,81	20,4
1,7	5,19	0,89	22,7
3,5	3,90	0,82	20,7
4,0	3,25	1,03	20,7

Если принять во внимание, что снижение адсорбируемости и величины  $-\Delta G_a^0$  обуславливает более эффективное протекание процессов биосорбции на АУ [15], целесообразно для последующей очистки воды на БАУ после коагуляции использовать для окисления озоном дозы 3,5 – 4,0 мг/дм<sup>3</sup>. Если вместо озона для окисления ПОС использовать хлор, то при измерении изотермы адсорбции, констант уравнения Фрейндлиха и величины  $-\Delta G_a^0$  получим:  $K_F = 6,18$ ;  $1/n = 0,89$ ;  $-\Delta G_a^0 = 23,3$  кДж/моль.

Таким образом, при биофильтрации хлорированной воды через БАУ можно ожидать, что эффективность процесса будет ниже по сравнению с озонированной водой. Для проверки этого предположения были проведены эксперименты по фильтрованию озонированной и хлорированной вод после коагуляции, отстаивания и фильтрования через АУ в течение шести месяцев. Поскольку вся система фильтрования и вода не были стерильны, то, как видно из рис. 4, после прохождения ~ 2500 условных объемов (у.о.) воды устанавливается относительно стабильный режим работы фильтровальной установки вследствие развития биологической активности в слое АУ, т.е. режим биофильтрации.

Из рис. 4 видно, что в случае предварительного озонирования воды степень удаления продуктов ПОС выше, чем при хлорировании. В табл. 3 приведены данные по сравнению эффективности очистки днепровской воды на БАУ при одинаковой нагрузке на уголь по органическому веществу (~ 40000 мг С).

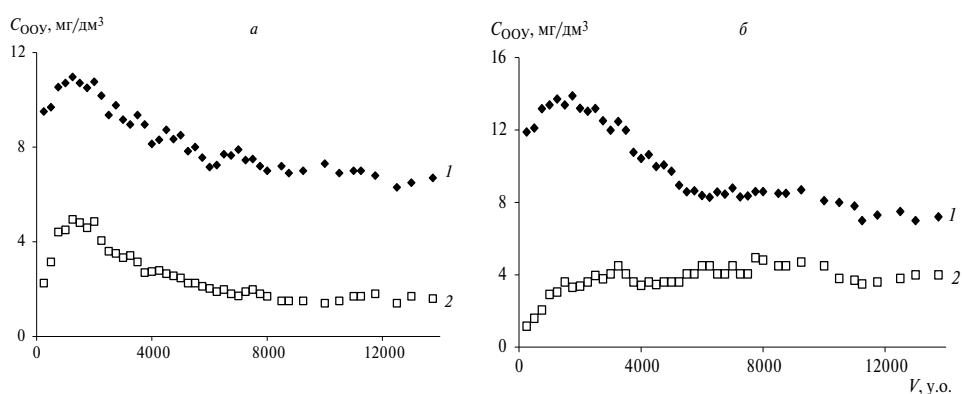


Рис. 4. Динамические кривые фильтрования озонированной (а) и хлорированной (б) вод через активный уголь: 1 – вода, подаваемая на уголь; 2 – вода, полученная после него.



Таблица 3. Сравнение эффективности очистки озонированной и хлорированной вод на БАУ

Показатель	Вода	
	озонированная	хлорированная
$a_p$ при $C_p=8$ мг/дм <sup>3</sup> , мгС/г	35,0–42,5*	37,0
$V$ , у.о.**	12500	10000
Содержание ООУ в фильтрате, мгС/дм <sup>3</sup>	1,7–1,9	3,8–4,0
Удельная динамическая емкость БАУ, мг/г	140	125

\* В зависимости от дозы озона; \*\* 1 у.о. = 0,4 дм<sup>3</sup>.

Как видно из табл. 3, очистка воды на фильтре с БАУ после озонирования эффективнее, чем после хлорирования по объему очищенной воды на 25%, а по качеству полученного фильтрата – на ~ 54%.

**Выводы.** Таким образом, использование предварительного озонирования в технологии подготовки высококачественной питьевой воды из р. Днепр целесообразно как для повышения эффективности процесса коагуляции, так и для последующей глубокой доочистки воды от природных органических соединений. Существенное снижение содержания ООУ в воде после озонирования – коагуляции (в ~ 2 раза) приводит и к уменьшению образования хлорированных вторичных продуктов заключительного обеззараживания воды.

**Резюме.** Досліджено ефективність очищення води р. Дніпро у процесах попереднього окиснення, коагуляції та адсорбції з використанням озону та хлору. Показано, що попереднє озонування води підвищує сумарний ефект очищення води від розчинених органічних речовин на 54% порівняно з хлоруванням.

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

### COMPARATIVE STUDY OF PREOZONATION AND PRECHLORATION EFFICIENCY IN WATER TREATMENT FROM r. DNIEPER

#### Summary

The efficiency of Dnieper river water purification by preliminary oxidation processes, coagulation and adsorption using ozone and chlorine was investigated. It was shown

that water pre-ozonation increases the total effect of water purification from dissolved organics by 54% compared with pre-chlorination.

#### Список использованной литературы

- [1] *Klimenko N.A., Samsoni-Todorova O.O., Savchina L.A., Lavrenchuk I.N., Zasyad'ko T.N.* // J. Water Chem. and Technol. – 2012. – **34**, N 3. – P. 260–272.
- [2] *Black K. E., Berube P. R.* // Water Res. – 2014. – **52**. – P. 40–50.
- [3] *Chowdhury F.L., Berube P.R., Mohseni M.* // Ozone: Sci. and Eng. – 2008. – **30**, N 5. – P. 321–331.
- [4] *Singer P.C.* // J. Environ. Eng. – 1994. – **120**, N 4. – P. 727–744.
- [5] *Swietlik J., Raczyk-Stanislawiak U., Nawrocki J.* // Water Res. – 2009. – **43**. – P. 463–473.
- [6] *Xiaojiang Fan, Yi Tao, Lingyun Wang, Xihui Zhang, Ying Lei, Zhuo Wang, Hiroshi Noguchi* // Desalination. – 2014. – **335**, N 1. – P. 47–54.
- [7] *Klymenko N.A., Samsoni-Todorova O.O., Savchyna L.A.* // J. Water Chem. and Technol. – 2014. – **36**, N 5. – P. 428–440.
- [8] *Swietlik J., Dabrowska A., Raczyk-Stanislawiak U., Nawrocki J.* // Water Res. – 2004. – **38**. – P. 547–558.
- [9] *Seredynska-Sobecka B., Tomaszewska M., Janus M.* // Ibid. – 2006. – **40**. – P. 355–363.
- [10] *Gerrity D., Owens-Benett E., Venezia T., Stanford B.D., Plumlee M.H., Debroux J., Trussell R.S.* // Ozone: Sci. and Eng. – 2014. – **36**, N 5. – P. 123–137.
- [11] *Toor R., Mohseni M.* // Chemosphere. – 2007. – **66**, N 11. – P. 2087–2095.
- [12] *Carlson K.H., Amy G.L.* // Ozone: Sci. and Eng. – 1997. – **19**, N 2. – P. 179–199.
- [13] *Polyakova T.V., Klymenko N.A., Savchyna L.A., Samsoni-Todorova E.A.* // J. Water Chem. and Technol. – 2011. – **33**, N 4. – P. 392–401.
- [14] *Строкач П.П., Кульский Л.А.* Практикум по технологии очистки природных вод. – Минск: Высшейш. шк., 1980. – 320 с.
- [15] *Klymenko N., Winter-Nielsen M., Smolin S., Nevynna L., Sydorenko J.* // Water Res. – 2002. – **36**. – P. 5132–5140.
- [16] *Klymenko N.A., Savchyna L.A., Kozyatnik I.P., Topkin Yu.V., Polyakova T.V.* // J. Water Chem. and Technol. – 2008 – **30**, N 6. – P. 344–350.
- [17] *Smith E.H.* // Water Res. – 1994. – **28**. – P. 1693–1702.
- [18] *El-Sayed Y., Badosz T.I.* // J. Colloid and Interface Sci. – 2004. – **273**. – P. 64–72.

Поступила в редакцию 03.07.2014 г.