

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

САМСОНІ-ТОДОРОВА ОЛЕНА ОЛЕКСАНДРІВНА



УДК 628.1 + 66.094.3 – 926.214

**ОБГРУНТУВАННЯ ТЕХНОЛОГІЇ ОДЕРЖАННЯ БІОЛОГІЧНО
СТАБІЛЬНОЇ ВОДИ ІЗ ДЖЕРЕЛ З ПІДВИЩЕНИМ ВМІСТОМ ПРИРОДНИХ
ОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН**

05.17.21 – технологія водоочищення

Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Київ – 2017

Дисертацією є рукопис

Роботу виконано у відділі сорбції та біології очистки води Інституту колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського Національної академії наук України

Науковий керівник: доктор хімічних наук, професор
Мешкова-Клименко Наталія Аркадіївна
Інститут колоїдної хімії та хімії води
ім. А.В. Думанського НАН України,
заст. директора інституту, завідувач відділу сорбції
та біології очистки води

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор
Саблій Лариса Андріївна
Національний технічний університет України «Київський
політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»,
професор кафедри екобіотехнології та біоенергетики

доктор технічних наук, професор
Кочетов Геннадій Михайлович
Київський національний університет будівництва і
архітектури,
професор кафедри хімії

Захист відбудеться « » _____ 2017 року о « » на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.002.13 в Національному технічному університеті України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» за адресою: 03056, Київ, проспект Перемоги 37, корпус 4, аудиторія велика хімічна.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

Автореферат розісланий « » _____ 2017 року.

Учений секретар спеціалізованої
вченої ради Д 26.002.13



Т. І. Мотронюк

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Природні органічні речовини (ПОР) є невід'ємною складовою всіх поверхневих джерел водопостачання. Їх якісний та кількісний склад суттєво змінюється залежно від сезону року і характерних геокліматичних умов. Аналіз вмісту ПОР у водоймах різних регіонів світу показав, що у воді басейну річки Дніпро наявність цих речовин перевищує іноді на порядок їх вміст у водних джерелах багатьох країн Європи та інших країн світу. Наявність ПОР у поверхневих джерелах водопостачання відіграє важливу роль у таких процесах, як комплексоутворення, міграція органічних сполук, реакційна здатність компонентів водної системи, біодоступність і т.і.

Характерною особливістю води р. Дніпро є вміст великої кількості фульвокислот – органічних гідрофільних речовин гумусової природи, тоді як вміст переважно гідрофобних гумінових кислот коливається у межах 3-5 % від концентрації всіх ПОР. Фульвокислоти практично не вилучаються у традиційних технологіях водопідготовки. Тому важливим і актуальним є дослідження видалення природних органічних речовин при застосуванні таких методів та прийомів, які можуть забезпечити максимально повне їх вилучення, з метою запобігання утворенню небажаних побічних продуктів знезараження та вторинному забрудненню води у водорозподільчих мережах при її транспортуванні внаслідок біообростання трубопроводів. Це досягається шляхом забезпечення біологічної стабільності води, яку визначають як стан, за якого відсутні умови для репродукції коліформних та гетеротрофних бактерій та відповідно вторинне забруднення води. Біологічну стабільність води визначають за вмістом біологічно доступного органічного вуглецю (БДОВ) та асимільованого органічного вуглецю (АОВ).

Останнім часом для підвищення ступеня видалення органічних речовин з поверхневих джерел водопостачання застосовують передові водоочисні технології, які спрямовані на дотримання концепції Всесвітньої організації охорони здоров'я. До таких технологій належать багатоступеневість, використання біологічної складової у традиційних технологіях фільтрування та адсорбції, флотація, передові процеси окиснення (АОР-процеси), що протікають за участі гідроксильних радикалів, для чого традиційні процеси окиснення підсилюють додаванням пероксиду водню, застосуванням ультрафіолетового опромінення, підбором необхідного каталізатора.

Для води р. Дніпро з високим вмістом природних органічних речовин (до 18 мгС/дм³) і суттєвою зміною якісного та кількісного складу води протягом усіх сезонів року дослідження специфічного складу ПОР за вмістом БДОВ і АОВ, їх зміни у процесах підготовки води і шляхів досягнення біологічної стабільності води ніколи не здійснювались і відповідні дані у літературних джерелах відсутні.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційну роботу виконано відповідно до плану науково-дослідних робіт Інституту колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України за відомчими темами НАН України «Розробка технології та створення пілотного зразка для вилучення з води біологічних і органічних забруднень» (2010–2012 рр., № держреєстрації 0110U001006, виконавець); «Створення біосорбційної технології глибокого

очищення води від токсичних органічних домішок і методів відновлення сорбційної здатності сорбентів» (2013–2015 рр., № держреєстрації 0113U001064, виконавець); за відомчими конкурсними темами НАН України «Стратегія розвитку досліджень в галузі хімії, фізики, біології води та фундаментальних основ колоїдної хімії» (2009–2011 рр., № держреєстрації 0107U000148, виконавець); «Розробка нових підходів до оцінки і кондиціонування якості води» (2012–2016 рр., № держреєстрації 0112U000040, виконавець); у рамках цільової комплексної міждисциплінарної програми наукових досліджень НАН України «Стратегічні мінеральні ресурси України»: «Визначення стану якості поверхневих вод в місцях потужних питних водозаборів на території України і створення та розробка нових технологічних заходів водопідготовки» (2013–2015 рр., № держреєстрації 0113U001868, виконавець); за госпдоговірною тематикою «Визначити ефективність хімічної регенерації та ресурсні характеристики завантаження вугільних фільтрів С220, С240, С260, АС 4/1, АС4/2 установки водопідготовки ВАТ «ПБК «Славутич»» (2011 р., договір № 01448-2011-С, виконавець); «Визначення ресурсних характеристик та технологічних втрат завантажень піщаних, вугільних, Н-катионітних та Na-катионітних фільтрів, видача рекомендацій по їх експлуатації в 2012 році. Проведення технічного нагляду за виконанням робіт по відновленню технологічних характеристик завантаження фільтрів» (2012 р., договір № 00587-2012-С, виконавець); «Дослідження з видачею рекомендацій та проведення технічного нагляду за виконанням робіт по підтриманню технологічних параметрів роботи установки водопідготовки для виробництва пива та безалкогольних напоїв» (2013–2014 рр., договір № 00964-2013-С, виконавець).

Мета і задачі дослідження. Метою роботи було обґрунтування режимів очищення природної води з підвищеним вмістом ПОР для досягнення біологічної стабільності води на основі дослідження сезонних коливань якісного та кількісного складу ПОР за вмістом загального органічного вуглецю (ЗОВ), БДОВ та АОВ.

Для досягнення поставленої мети було необхідно вирішити такі завдання:

1. Оцінити вміст розчинних органічних речовин у воді р. Дніпро в районі водозабору Дніпровської водопровідної станції (ДВС) протягом шести років, і встановити зміну їх характеристик за сезонами року і після традиційних процесів водопідготовки на основі визначення таких параметрів, як ЗОВ, абсорбція при довжині хвилі $\lambda=254$ нм (UV_{254}), показник ароматичності ПОР (SUVA), кольоровість. Дослідити у складі ЗОВ кількість вмісту БДОВ та АОВ як індикаторів біологічної стабільності води і їх зміну у різні сезони року та в процесах водопідготовки.

2. Дослідити шляхи підвищення ефективності та визначити раціональні умови здійснення процесу коагулювання при поєднанні попереднього озонування і коагулювання залежно від змін характеристик води у різні сезони року. Запропонувати математичну модель процесу та перевірити її адекватність.

3. Дослідити ефективність глибокого доочищення дніпровської води на активованому вугіллі (АВ) в режимі біосорбції після попередньої обробки води окиснювачами (хлором або озоном) і коагулюванням до норм вмісту БДОВ і АОВ, що забезпечують біологічну стабільність води.

4. Дослідити вплив величин ЗОВ, UV_{254} , SUVA на кількість побічних продуктів хлорування, які утворюються у різні сезони року, для оцінки можливості використання цих параметрів як критеріїв передбачення утворення тригалогенметанів (ТГМ) і подальшого корегування технологічних параметрів процесів очищення води на цій основі.

5. Розробити методи регенерації відпрацьованого АВ та встановити ступінь відновлення його адсорбційної здатності в умовах промислової експлуатації вугільних фільтрів для глибокого доочищення води після очисних споруд ДВС протягом тривалого часу.

6. Запропонувати раціональні технологічні режими та послідовність технологічних процесів очищення води від ПОР до норм вмісту БДОВ і АОВ, які характеризують біологічну стабільність води.

Об'єкт дослідження. Процеси обробки води коагулюванням та озонуванням, адсорбції на АВ, регенерації АВ.

Предмет дослідження. Дніпровська вода у різні сезони року та вміст у ній ЗОВ, БДОВ, АОВ; технологічні параметри процесів обробки води.

Методи дослідження. Для аналітичного визначення органічних та неорганічних речовин, які містяться у досліджуваних системах, використано спектрофотометричний (двопроменевий спектрофотометр Unico 4802), окиснювально-каталітичний (прилад для каталітичного спалювання Shimadzu TOC-V CSN), фотометричний (фотоелектроколориметр КФК-2МП) та хроматографічний (газовий хроматограф Цвет-500 з електронозахватним детектором GC-TCD) методи. Структурно-сорбційні характеристики активованого вугілля визначено за допомогою Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System (Quantachrome Corporation) та за сорбцією *n*-хлораніліну у статичних умовах. Для дослідження вилучення органічних речовин із водних розчинів застосовано методи оцінки рівноважної (моделі Ленгмюра, Фрейндліха, Дубініна-Радушкевича, *t*-метод де Бура) та динамічної (модель Шилова) адсорбційних ємностей. БДОВ визначено шляхом зміни величини загального органічного вуглецю, що спостерігається в процесі інкубації із біологічно активним піском. Для визначення асимільованого органічного вуглецю використано еталонний штам-індикатор асимільованого вуглецю води *Pseudomonas fluorescens P 17*, який отримали з Національної колекції промислових і морських бактерій (Великобританія). Цей вид було обрано через його універсальність у використанні органічних речовин, природну присутність у воді і здатність до відтворення. Проведено математичне моделювання процесу озонування–коагулювання.

Наукова новизна одержаних результатів. Вперше встановлено специфічні особливості складу розчиненого загального органічного вуглецю у воді р. Дніпро, де переважають біорезистентні органічні речовини (до 80 %), а у складі БДОВ вміст АОВ складає 100-700 мкг/дм³, що перевищує величину біологічної стабільності води за здатністю до біообростання у 2-14 разів.

Відмічено синергічний ефект при застосуванні коагулювання з попереднім озонуванням для вилучення природних органічних речовин з води р. Дніпро, внаслідок чого ступінь вилучення ЗОВ збільшується на 20 %, а дози коагулянту знижуються на 30-40 % при збереженні однакового ефекту очищення.

Вперше встановлено, що з урахуванням специфічних особливостей складу дніпровської води у різні сезони року найдоцільніше використовувати величину ЗОВ у вихідній воді як потенціалвизначальний показник утворення ТГМ для прогнозування якості води після всіх процесів водопідготовки. Показано, що використання попереднього озонування в технології підготовки води р. Дніпро є доцільним як для підвищення ефективності процесу коагулювання, так і для подальшого глибокого доочищення води від ПОР, оскільки істотне зниження вмісту ЗОВ, БДОВ та АОВ забезпечує досягнення біологічної стабільності води та зменшення утворення хлорованих вторинних продуктів заключного знезараження води.

Розроблено спосіб елюентної регенерації активованого вугілля, за яким обробка сорбенту за низьких температур здійснюється у два етапи послідовно розчинами різної хімічної природи, що забезпечує високу ефективність регенерації за рахунок підвищення видалення органічних забруднень та сформованої на АВ біоплівки, а процес проводиться з меншими енергетичними витратами без утворення у робочій зоні агресивних парів та небезпечних для довкілля відходів.

Практичне значення одержаних результатів. Встановлено раціональні режими застосування коагулювання та озонування у процесах глибокого очищення води від ПОР, що дає змогу зменшити кількість хімічних реагентів, які додаються у воду для її глибокого очищення. Це може бути реалізовано на базі технологічного обладнання, що існує на водопровідній станції.

Розроблено методику визначення АОВ в умовах специфічного складу ПОР води р. Дніпро.

Запропоновано методи елюентної регенерації АВ без його перезавантаження безпосередньо у адсорбційних фільтрах у процесах довготривалої експлуатації.

На основі вивчення зміни форм загального органічного вуглецю у природних водах у процесах обробки запропоновано найбільш доцільну послідовність здійснення технологічних прийомів при підготовці біологічно стабільної води.

Особистий внесок здобувача. Аналіз літератури, основний обсяг експериментальної роботи, обробка та аналіз отриманих даних проведені особисто здобувачем. Постановка загальної задачі досліджень, трактування та узагальнення експериментальних результатів, обговорення висновків дисертації проводили спільно з науковим керівником – д.х.н., проф. Мешковою-Клименко Н.А. та к.х.н., с.н.с. Савчиною Л.А. Розробка методики визначення АОВ та експерименти з його визначення були проведені разом з к.б.н., с.н.с. Чехівською Т.П. та асп. Засядько Т.М. Визначення раціональних параметрів процесу озонування – коагулювання шляхом математичного моделювання проведено разом з м.н.с. Дуліною І.О. Частину досліджень щодо вивчення адсорбції ПОР у динамічних умовах на АВ проведено з пров. інженером Поляковою Т.В. Експерименти з елюентної регенерації АВ були проведені разом з м.н.с. Патюком Л.К. Дослідження з видалення ПОР на різних стадіях технологічної схеми водоочищення проведено разом з головним технологом ПАТ АК Київводоканал Лавренчук І.М. Аналіз пористої структури АВ за сорбцією азоту виконано у Інституті сорбції та ендоекології НАН України.

Апробація результатів дисертації. Результати досліджень, які представлені у дисертаційній роботі, пройшли апробацію на таких наукових конференціях: Central

and Eastern European Conference on Health and the Environment (Cluj-Napoca, Romania, 2008); International Conference dedicated to the 50th anniversary from the foundation of the Institute of Chemistry of the Academy of Sciences of Moldova (Chisinau, Moldova, 2009); Всеукраїнській науково-практичній конференції молодих учених та студентів «Екологічна безпека держави» (Київ, Україна, 2012); XIII Polish-Ukrainian Symposium «Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and their Technological Applications» (Kyiv, Ukraine, 2012); XVI Meeting of the IHSS (Hangzhou, China, 2012); Goldschmidt Conference (Florence, Italy, 2013); Central and Eastern European Conference on Health and the Environment (Cluj-Napoca, Romania, 2014); Central and Eastern European Conference on Health and the Environment (Prague, Czech Republic, 2016).

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 17 наукових робіт, серед яких 8 статей у фахових виданнях, які входять до науково-метричної бази SCOPUS, 1 патент України на винахід, 8 тез доповідей у збірниках праць конференцій.

Структура дисертації. Дисертація складається із вступу, семи розділів, висновків, списку використаних джерел та додатків. Роботу викладено на 215 сторінках друкованого тексту. Основна частина займає 165 сторінок, список цитованої літератури з 217 найменувань – 25 сторінок. Робота містить 34 таблиці, 57 рисунків та 4 додатки.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовано мету, об'єкт, предмет та основні задачі дослідження, наведено методи дослідження, показано наукову новизну, практичне значення одержаних результатів, представлено особистий внесок здобувача та проведення апробації результатів дисертації.

У **першому розділі** проведено аналіз наукових праць стосовно ПОР, які знаходяться у поверхневих джерелах водопостачання, та методів їх видалення із водного середовища. Показано недосконалість традиційних способів очищення природних вод від органічних речовин гумусової природи та неможливість одержання біологічно стабільної води без максимально повного видалення цих сполук. Оцінено перспективність застосування посиленого коагулювання щодо оптимізації процесу глибокого видалення органічних речовин. Показано, що одним із найперспективніших методів видалення ПОР є поєднання фільтрування води через біологічно активне вугілля (БАВ) з попереднім озонуванням. Розглянуто методи відновлення ємності АВ після його тривалого використання у адсорбційних фільтрах шляхом природної біорегенерації та застосуванням елюентної регенерації. Виявлено відсутність досліджень із впливу природних органічних речовин води р. Дніпро, яка характеризується високим вмістом цих сполук, на ефективність перебігу технологічних процесів водопідготовки на водопровідних станціях. Визначено наукові задачі, вирішення яких дає змогу досягти основної мети роботи.

У **другому розділі** наведено характеристики об'єктів та інструментальних методів дослідження, описано методики проведення експериментів, аналізу та контролю. Дано інформацію про методи визначення БДОВ, АОВ, структурно-сорбційних характеристик робочих матеріалів за моделями Ленгмюра, Фрейндліха,

Дубініна-Радущкевича та t-методом де Бура. Представлено математичну модель процесу озонування–коагулювання дніпровської води.

У третьому розділі наведено результати досліджень сезонних змін вмісту ПОР у воді р. Дніпро та різних форм органічного вуглецю у воді р. Дніпро, а також проаналізовано зміну цих показників у процесах очищення води.

Органічні речовини природної води були охарактеризовані інтегральними показниками: кольоровість; ЗОВ; UV_{254} ; показник ароматичності ПОР ($SUVA = UV_{254}/ЗОВ$). Якщо $SUVA < 3$, то у воді переважають гідрофільні сполуки з низькою молекулярною масою, якщо $3 < SUVA < 4$, то у воді містяться гідрофільні та гідрофобні сполуки, якщо $SUVA > 4$, то домінують гідрофобні ароматичні сполуки з високою молекулярною масою.

Традиційно найменші величини показників спостерігали у холодну пору року, найбільші – у теплу. Після обробки води за технологічною схемою, прийнятою на ДВС, величина $SUVA$ знаходилась у діапазоні 2,0–2,5, що обумовлює наявність переважно гідрофільних речовин у складі ПОР.

У табл. 1 представлено середньостатистичні дані видалення ПОР з дніпровської води за показниками ЗОВ, UV_{254} та $SUVA$ за останні 6 років. Відмічено, що кореляція між UV_{254} та ЗОВ має чітко виражену пропорційну залежність для необробленої та обробленої води.

Таблиця 1 – Видалення ПОР з води р. Дніпро

Місяць	Значення показників дніпровської води			Ступінь видалення, %		
	ЗОВ, мгС/дм ³	UV_{254}	$SUVA$, дм ³ /мг·м	ЗОВ	UV_{254}	$SUVA$
Січень	12,30	0,416	3,83	51,7	66,1	29,7
Лютий	13,08	0,453	3,46	50,0	68,0	36,0
Березень	14,25	0,479	3,36	52,0	66,0	28,7
Квітень	16,76	0,542	3,23	43,1	64,8	38,2
Травень	18,00	0,590	3,28	58,6	74,0	37,3
Червень	18,12	0,615	3,39	47,9	69,2	41,0
Липень	18,39	0,560	3,05	48,6	64,3	30,5
Серпень	16,51	0,543	3,29	41,3	64,1	38,8
Вересень	14,46	0,441	3,05	36,1	52,0	24,8
Жовтень	12,33	0,402	3,26	32,5	58,4	26,6
Листопад	10,17	0,319	3,14	26,0	43,2	23,0
Грудень	9,95	0,283	3,84	21,0	43,2	28,1

Основними чинниками біологічно нестабільної води є показники БДОВ та АОВ. БДОВ – це частина загального органічного вуглецю, яка мінералізується гетеротрофними мікроорганізмами; АОВ – частина БДОВ, яка перетворюється на біомасу.

Вода вважається біологічно стабільною, якщо вміст БДОВ у ній складає 0,15-0,2 мгС/дм³ за 20 °С та 0,3 мгС/дм³ за 30 °С, при цьому рівень АОВ має бути меншим, ніж 10-20 мкг ацетат-С/дм³ без знезараження і меншим, ніж 50-100 мкг ацетат-С/дм³, якщо вода знезаражена. У табл. 2 показано середні значення ступенів

видалення БДОВ та АОВ з дніпровської води шляхом застосування традиційної схеми водоочищення за останні 6 років. Величина БДОВ складає лише 9–23 % від вмісту ЗОВ.

Таблиця 2 – Зміна вмісту БДОВ та АОВ у дніпровській воді до та після її обробки

Час відбору проби	БДОВ, мгС/дм ³		Ступінь зниження БДОВ, %	АОВ, мкг ацетат-С/дм ³		Ступінь зниження АОВ, %
	Вихідна вода	Очищена вода		Вихідна вода	Очищена вода	
Січень	4,3	0	100,0	71	0	100,0
Лютий	2,2	0,6	72,7	158	6	96,2
Березень	2,7	0,1	96,3	163	49	69,9
Квітень	3,7	0,5	86,5	478	182	61,9
Травень	4,1	0	100,0	534	161	69,8
Червень	4,0	0,8	80,0	637	148	76,8
Липень	3,8	0	100,0	710	60	91,6
Серпень	2,7	0,6	77,8	803	197	75,5
Вересень	1,6	0	100,0	895	205	77,1
Жовтень	1,1	0	100,0	729	45	100
Листопад	0,9	0,2	77,8	241	33	86,3
Грудень	0,9	0,1	88,9	77	0	100,0

Якщо вміст БДОВ у вихідній та очищеній традиційно водах є невеликим і може в окремих випадках відповідати вимогам до біологічно стабільної води, то вміст АОВ особливо у літні місяці не забезпечує біологічну стабільність.

Після всіх стадій очищення, передбачених на ДВС, вміст АОВ досить високий, але у деяких випадках може бути оцінений як біологічно стабільний або такий, що наближається до біологічно стабільного.

Відомо, що вміст саме резистентного ЗОВ призводить до утворення побічних продуктів хлорування. Досліджено вплив параметрів ЗОВ, UV_{254} , $SUVA$ на кількість побічних продуктів знезараження, які утворюються у різні сезони року, для оцінки можливості використання цих параметрів як критеріїв передбачення утворення ТГМ і подальшого корегування технологічних параметрів процесів водопідготовки на цій основі.

Залежність вмісту хлороформу і трихлоретилену в очищеній воді в резервуарі чистої води (РЧВ) від початкових концентрацій ЗОВ і величин UV_{254} і $SUVA$ представлено на рис.1 (а-б).

На точках кривих цих рисунків вказано діапазони коливання представлених величин протягом літніх місяців, оскільки для цього періоду характерною є найбільша кількість ПОР у воді. Згідно із середньостатистичними розрахунками показників ЗОВ, UV_{254} та кольоровості за останні 6 років на 1 мгС ЗОВ припадає 0,175-0,180 мг активного хлору, на 0,1 од. UV_{254} – 0,54-0,56 мг хлору, на 1 град кольоровості – 0,051-0,053 мг хлору. Отримані залежності можуть бути описані ступеневими функціями. Концентрації хлороформу та трихлоретилену практично не корелюють з показником $SUVA$.

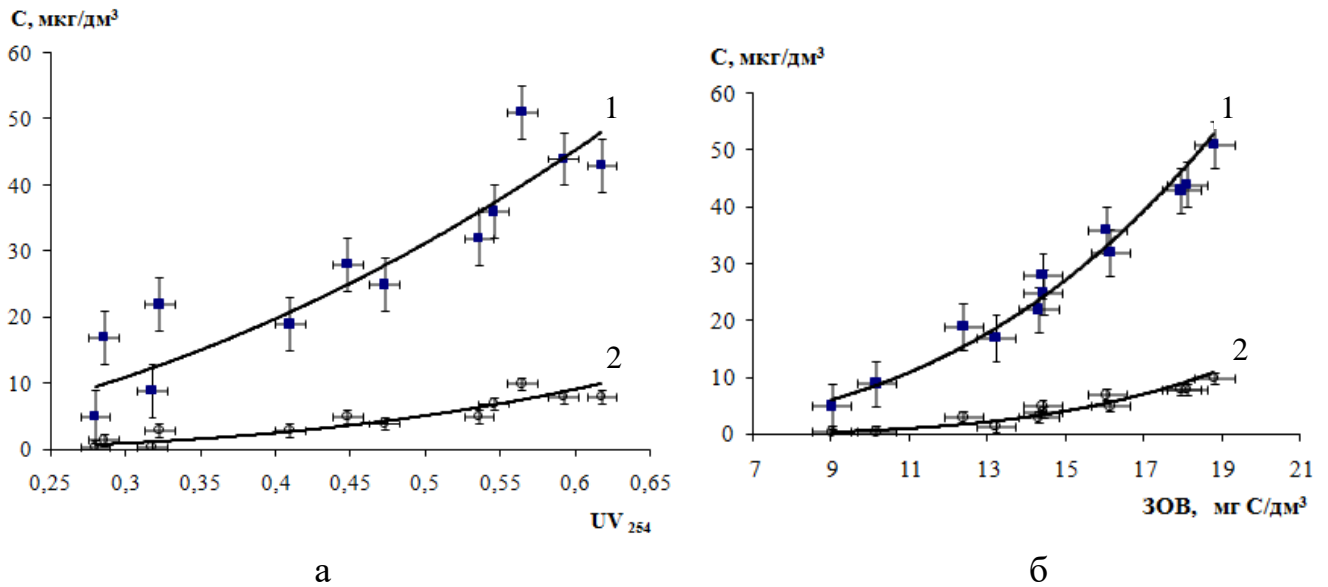


Рисунок 1 – Залежність концентрацій хлороформу (1) та трихлоретилену (2) від величин UV_{254} (а) і ЗОВ (б)

З огляду на специфічні особливості складу дніпровської води (переважний вміст фульвокислот з відносно низькою молекулярною масою, зміна співвідношення гумусових і негумусових фракцій та сполук ароматичного характеру за сезонами року) більш доцільно як потенціалвизначальний показник утворення ТГМ використовувати вміст ЗОВ. Це, в свою чергу, визначає необхідність з'ясувати можливість інтенсифікації процесів підготовки води для зниження вмісту ЗОВ перед постхлоруванням.

Четвертий розділ включає результати досліджень з підвищення ефективності процесів коагуляційного очищення дніпровської води із урахуванням специфіки складу ПОР та їхньої сезонної зміни. Для цього застосовано поєднання попереднього озонування води з подальшим коагулюванням, що дозволяє збільшити ефект видалення органічних речовин і знизити витрату коагулянту.

У результаті озонування води у вибраному діапазоні доз озону 0,5–4,0 мг/дм³ найбільше змінюються величини UV_{254} та $SUVA$, а величина ЗОВ змінюється незначною мірою. Значення ЗОВ зменшуються лише на 5,5 % та 3,2 % при озонуванні червневої та листопадової води відповідно, тоді як аналогічні показники UV_{254} складають 25,8 % і 41,5 %, а значення $SUVA$ – 21,3 % і 39,6 %.

Без попереднього озонування раціональна доза відповідно до методики проведення посиленого коагулювання за ефективністю видалення ЗОВ становить 110 і 75 мг/дм³ $Al_2(SO_4)_3$ у червні та листопаді відповідно. Такі ж дози за зниженням величини UV_{254} визначаються як 95 і 80 мг/дм³. При використанні попереднього озонування перед коагулюванням для води, відібраної у червні, попереднє озонування дозами 1,7-3,5 мг/дм³ дозволяє знизити дозу коагулянту за ЗОВ до 70–80 проти 110 мг/дм³, а за UV_{254} – до 75 проти 95 мг/дм³. У листопаді, коли для води характерним є більший вміст слабо гідрофобних негумінових сполук з низькою молекулярною масою, попереднє озонування води практично не призводить до зниження дози коагулянту при посиленому коагулюванні.

Зіставлення ефективності видалення органічних речовин за величиною ЗОВ при однаковій дозі коагулянту без і з попереднім озонуванням свідчить про наявність синергічного ефекту при використанні попереднього озонування.

У табл. 3 наведено усереднені за 6 років дані з ефективності коагуляційного очищення води після попереднього озонування (доза $Al_2(SO_4)_3$ – 100 мг/дм³; доза озону – 3,2-3,5 мг/дм³).

Використання доз озону у заданому діапазоні є найдоцільнішим у літні місяці року, коли вміст ЗОВ у воді збільшується. У цей час величина синергічного ефекту при поєднанні озонування – коагулювання досягає 19,4 %.

При виборі дози озону доцільно брати до уваги не тільки ефективність подальшого коагуляційного очищення води, але і можливість утворення при озонуванні біологічно доступних органічних речовин. У табл.

Таблиця 3 – Видалення ЗОВ із дніпровської води поєднанням озонування – коагулювання

Місяць	Зниження величини ЗОВ, %			
	Озонування	Коагулювання	Озонування + коагулювання	Ефект синергізму
Січень	0,1	20,6	27,1	+6,4
Лютий	0,2	23,8	30,0	+6,0
Березень	0,7	22,3	28,0	+5,0
Квітень	0,2	21,6	29,0	+7,2
Травень	0,6	28,8	39,0	+9,6
Червень	0,3	24,9	44,6	+19,4
Липень	0,5	38,6	53,4	+14,3
Серпень	0,3	35,1	47,3	+11,9
Вересень	1,4	29,2	36,4	+5,8
Жовтень	2,0	20,3	32,6	+5,3
Листопад	2,6	20,3	27,5	+4,6
Грудень	1,5	19,9	25,8	+4,4

4 наведено дані зміни вмісту БДОВ у дніпровській воді у листопаді та червні (усереднені значення за даними 6 років) при озонуванні її різними дозами озону.

Як видно з табл. 4, попереднє озонування дніпровської води за дози озону 3,5 мг/дм³ у осінній місяць не дає приросту БДОВ, а влітку призводить до невеликого зростання, але в ~ 2,7 менше, ніж при озонуванні води без коагулювання.

Для побудови математичної моделі процесу очищення дніпровської води від ПОР при послідовному застосуванні попереднього озонування та коагулювання у літній період були обрані два основні фактори – об'єм озono-повітряної суміші та доза алюмінійвмісного коагулянту. Математичне моделювання процесів видалення ЗОВ і сполук ароматичної природи з води проводили в інтервалі подачі 20 – 120 дм³ озono-повітряної суміші (що відповідало дозам озону 1,7-4,5 мг/дм³) і доз коагулянту 50 – 150 мг/дм³ відповідно. Як функції відгуку були обрані параметри: ступінь очищення води від ЗОВ і UV_{254} . Виходячи з того, що залежності

Таблиця 4 – Залежність утворення БДОВ у дніпровській воді від дози озону

Тип води	Доза озону, мг/дм ³	БДОВ, мгС/дм ³	
		листопад	червень
Вихідна	–	0	2,0
Озонована	1,7	0	0,79
	3,5	0,91	1,58
	4,0	0	2,26
Озонована та коагульована	1,7	0,43	0,43
	3,5	0	0,59
	4,0	0,88	0,82

ступеня очищення води від ЗОВ і UV_{254} від доз коагулянту і озону мали нелінійний характер і не могли бути описані поліномом першого порядку, математичне моделювання проводили шляхом побудови двофакторних центральних композиційних ортогональних планів другого порядку.

Якісна оцінка спроможності отриманих моделей описувати експериментальні дані всередині та за межами побудови планів показала, що всередині плану обидва поліноми описують більшість експериментальних даних в межах похибки 4%.

Як видно з наведених вище даних дніпровська вода після стадії попереднього окиснення та коагулювання у більшості випадків не відповідає вимогам біологічної стабільності. Вміст ЗОВ також перевищує показники для отримання вмісту ТГМ після знезараження до нормативних вимог. Для суттєвого зниження ЗОВ, БДОВ і АОВ було досліджено процеси адсорбції ПОР з дніпровської води на АВ у статичному та динамічному режимах, а також вплив озонування і хлорування води на ці процеси.

П'ятий розділ присвячено порівняльному дослідженню ефективності біофільтрування дніпровської води через АВ після попередньої обробки води окисником та коагулювання.

Отримано ізотерми адсорбції органічних речовин води р. Дніпро після різних стадій обробки для оцінки зміни їх спорідненості до адсорбенту (рис. 2).

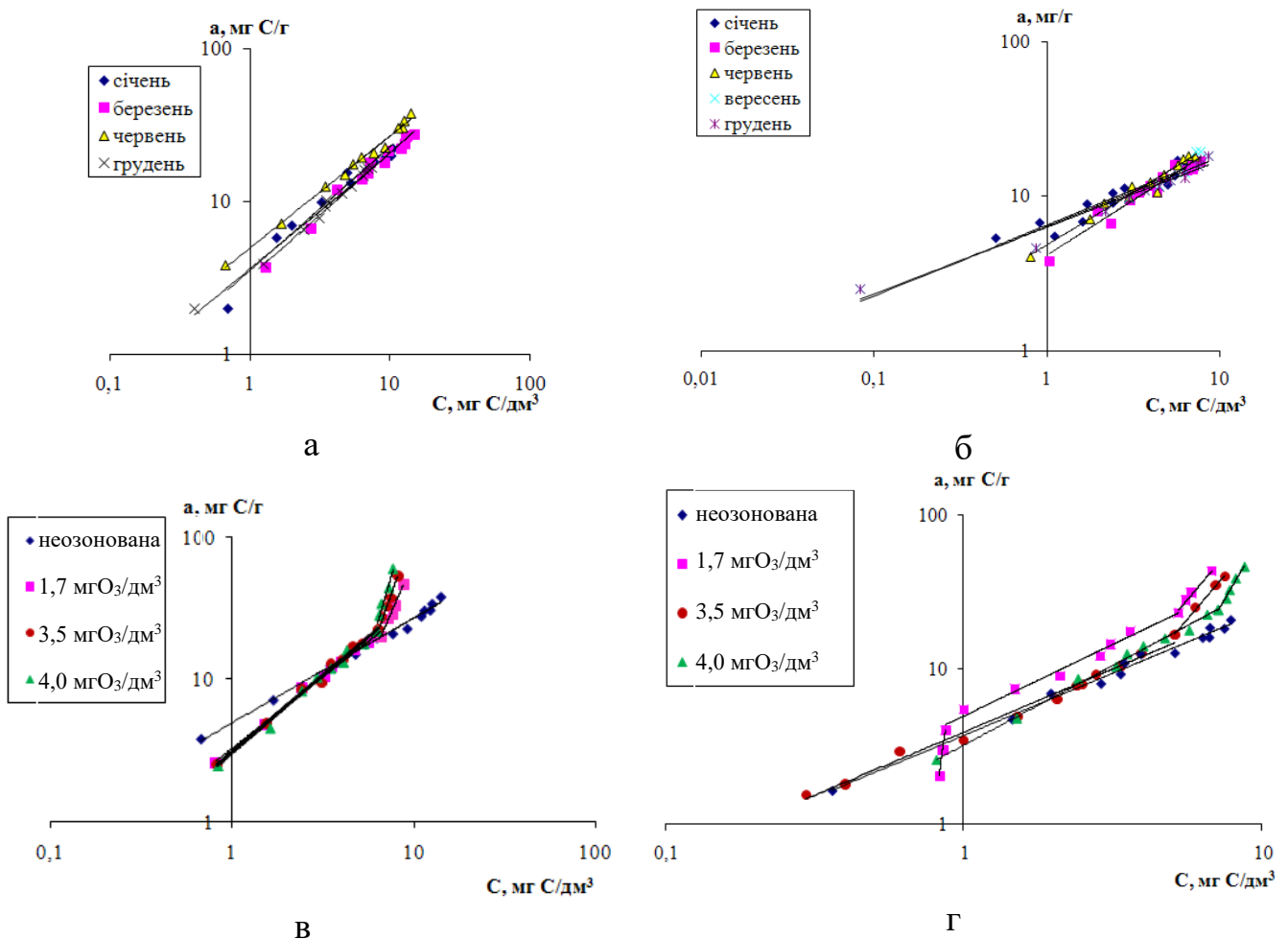


Рисунок 2 – Ізотерми адсорбції ПОР дніпровської води на активованому вугіллі КАВ: а) неозонована вода з ковша; б) неозонована вода після коагулювання; в) озонована вода з ковша; г) озонована вода після коагулювання

Озонування призводить до зміни форми ізотерми адсорбції та відносно різкого росту величини питомої адсорбції a_p за рівноважних концентрацій $C_p > 6$ мг С/дм³ при збільшенні дози озону від 1,7 до 4,0 мг/дм³. Зміна форми ізотерми може бути обумовленою, з одного боку, зменшенням розмірів складних молекул ПОР, що полегшує умови їхньої дифузії у пористий простір АВ, а з іншого – різкі перегини в ході ізотерм адсорбції можуть бути обумовлені хімічною взаємодією видозмінених у результаті озонування молекул ПОР внаслідок утворення нових функціональних груп (напр., фенольних, альдегідних або карбонових кислот) і можливого утворення димерів, тримерів та ін.

На основі вимірних ізотерм адсорбції були визначені константи рівняння Фрейндліха та розраховано величини вільної енергії адсорбції Гіббса ($-\Delta G_a^0$) на прикладі середніх значень (за 6 років) різних місяців (табл. 5-7). Хоча константи формального рівняння Фрейндліха не мають фізичного змісту, припускається, що K_F характеризує адсорбційну ємність сорбенту, а $1/n$ – неоднорідність енергетичних взаємодій при адсорбції з багатокомпонентної системи.

Таблиця 5 – Величини констант Фрейндліха та вільної енергії адсорбції Гіббса, що характеризують адсорбцію ПОР із неозонованої дніпровської води та після коагулювання

Місяць	Ківш			Після коагулювання		
	K_F	$1/n$	$(-\Delta G_a^0)$, кДж/моль	K_F	$1/n$	$(-\Delta G_a^0)$, кДж/моль
Січень	3,52	0,81	22,4	6,58	0,45	22,2
Березень	3,17	0,82	20,7	4,18	0,71	23,0
Червень	4,98	0,73	23,0	3,71	0,81	22,4
Вересень	4,22	0,73	22,7	6,41	0,45	22,7
Грудень	3,64	0,75	23,0	6,31	0,43	23,0

Таблиця 6 – Зміни адсорбційних констант Фрейндліха при озонуванні дніпровської води із ковша та після коагулювання (червень)

Доза озону	Ківш				Після коагулювання			
	K_F		$1/n$		K_F		$1/n$	
	нижня	верхня	нижня	верхня	нижня	верхня	нижня	верхня
0	4,98		0,73		3,71		0,81	
1,7	3,29	0,09	0,99	2,84	5,19	0,48	0,89	2,35
3,5	3,12	0,04	1,07	3,37	3,90	0,41	0,82	2,58
4,0	2,94	0,01	1,10	4,37	3,25	0,04	1,03	3,24

Озонування води з ковша призводить до суттєвого зниження константи K_F , що свідчить про погіршення здатності до адсорбції окиснених молекул ПОР, а збільшення значення $1/n$ свідчить про зростання енергетичної неоднорідності при взаємодії адсорбата й адсорбента. Озонування води після коагулювання більш помітно впливає на вид ізотерм адсорбції. Різке зростання величини a_p починається за більш низької рівноважної концентрації C_p , і вплив дози озону є більш суттєвим та, на відміну від води з ковша, має інший характер, тобто зміщення величини C_p у

точці перегину ізотерми адсорбції знаходиться у ряду доз озону $1,7 < 3,5 < 4,0$ мг/дм³. Якщо замість озону для окиснення ПОР використовувати хлор, то вимірювання констант рівняння Фрейндліха та величини $(-\Delta G_a^0)$ хлорованої води дає наступні величини: $K_F = 6,18$; $1/n = 0,89$; $(-G_a^0) = 23,3$ кДж/моль, тобто більші величини параметрів, ніж при озонуванні.

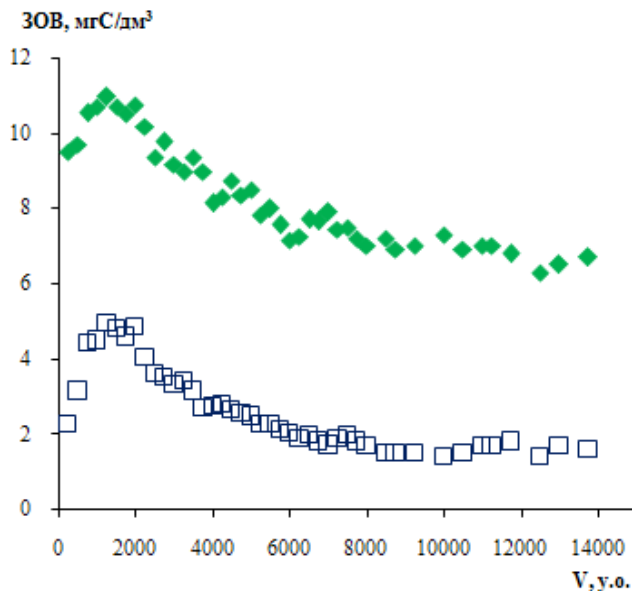
Попередніми дослідженнями було встановлено, що зниження здатності до адсорбції та величини $(-\Delta G_a^0)$ обумовлює більш ефективне протікання процесів біосорбції на АВ. Тому доцільно для подальшого очищення води на БАВ після коагулювання використовувати для окиснення дози озону $3,5 - 4,0$ мг/дм³.

Порівняння параметрів адсорбції ПОР на АВ у статичних умовах після озонування і хлорування дає підстави очікувати більшу ефективність видалення ЗОВ на АВ у режимі біосорбції.

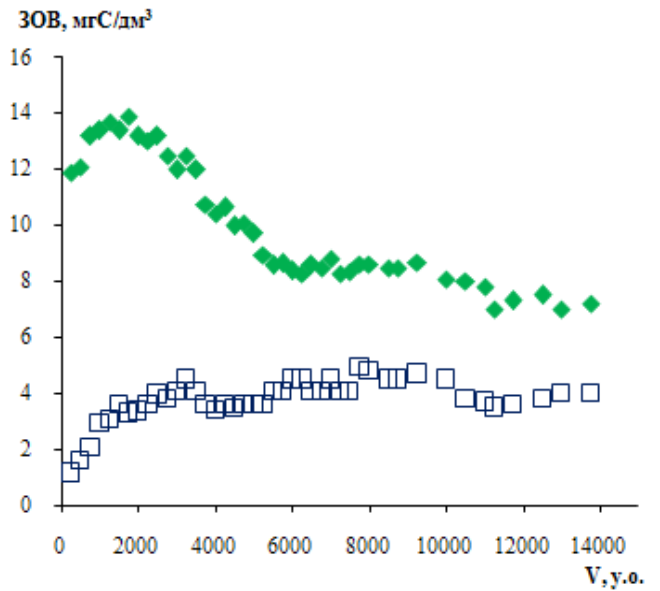
Були проведені експерименти з фільтрування озонованої та хлорованої води після коагулювання, відстоювання та фільтрування через АВ протягом 6 місяців. Оскільки уся система фільтрування і вода не були стерильними, то, як видно з рис. 3, після проходження ~ 2500 умовних об'ємів (у.о.) води встановлюється відносно стабільний режим роботи фільтрувальної установки внаслідок розвитку біологічної активності у шарі АВ, тобто режим біофільтрування.

Таблиця 7 – Зміни величини $(-\Delta G_a^0)$ при озонуванні дніпровської води із ковша та після коагулювання (червень)

Доза озону	Ківш	Після коагулювання		
	$(-\Delta G_a^0)$, кДж/моль			
	нижня	верхня	нижня	верхня
0	23,0		22,4	
1,7	22,4	19,8	23,0	20,7
3,5	20,7	19,8	22,7	20,7
4,0	20,7	19,7	22,4	19,8



а



б

Рисунок 3 – Динамічні криві фільтрування озонованої (а) та хлорованої (б) води через АВ: ♦ – вода, що надходить на АВ; □ – вода після АВ

З рис. 3 видно, що у випадку попереднього озонування води ступінь видалення продуктів окиснення ПОР вищий, ніж при хлоруванні.

У табл. 8 наведено дані, де порівнюється ефективність очищення дніпровської води на БАВ за умови однакового навантаження на вугілля сорбованої органічної речовини (~ 40000 мг С).

Таблиця 8 – Ефективність очищення озонованої та хлорованої води на БАВ

Показник	Вода	
	озонована	хлорована
a_p за $C_p=8$ мг/дм ³ , мгС/г	35,0-42,5*	37,0
V, у.о.**	12500	10000
Вміст ЗОВ у фільтраті, мгС/дм ³	1,7-1,9	3,8-4,0
Питома динамічна ємність БАВ, мг/г	140	125

*Залежно від дози озону; **1 у.о.=0,4 дм³.

Як видно з табл. 8 та рис. 3, очищення води на фільтрі з БАВ після озонування є більш ефективним, ніж після хлорування, за об'ємом очищеної води на 25 %, а за якістю отриманого фільтрату – на ~ 54 %.

У шостому розділі представлено дослідження з відновлення адсорбційної ємності АВ після промивання його водою або розчином лугу в умовах промислової експлуатації вугільних фільтрів для доочищення водопровідної води протягом тривалого часу.

Залежно від хімічної природи та складу речовин, які сорбуються активованим вугіллям при фільтруванні водопровідної води, різні за висотою шари АВ відпрацьовуються по-різному. Це спричинено, в основному, наявністю хроматографічного ефекту при розподіленні органічних речовин за висотою вздовж шару вугілля та методами експлуатації вугілля (промивання, санування та ін.) у адсорбційних фільтрах. У шарі завантаження протікають процеси біорегенерації, що призводять до часткового вивільнення частини поверхні та адсорбційного простору АВ. З іншого боку, відповідно до умов експлуатації адсорбційних фільтрів має місце постійне промивання фільтрів водою і внаслідок цього часткове вимивання водорозчинних продуктів життєдіяльності мікроорганізмів. Ступінь відпрацювання ємності АВ залежить від терміну експлуатації фільтра – чим він довший, тим більша частина адсорбційної поверхні АВ зайнята. Тривале фільтрування водопровідної води протягом двох-трьох років призводить до зменшення величини загальної питомої поверхні пор сорбенту по висоті шару завантаження 1, 50, 100 та 120 см на 17,5, 52,5, 27,0 та 28,2 % відповідно, тоді як значення питомої величини адсорбційного об'єму пор АВ також зменшується на 2,9, 67,7, 25,7 та 45,7 % стосовно тих самих висот шару.

У результаті промивання АВ розчином лугу звільняється ще 27-44% поверхні та 32-37 % адсорбційного об'єму. Промивання просто водою дає набагато менший ефект (10-17%), а в деяких випадках призводить навіть до зменшення питомої площі поверхні АВ.

Результати лабораторних експериментів оцінки структурно-адсорбційних характеристик зразків АВ з промислових фільтрів дозволили запропонувати рекомендації з проведення регенерації вугільних фільтрів у промисловому масштабі. Регенерацію проводили шляхом двопорційної обробки АВ розчинами NaOH на

знесоленій воді з наступним промиванням зворотним потоком води. Фільтри, залиті розчином першої порції лугу з концентрацією 3,0-5,0%, витримували протягом 24 годин за температури + 45-55 °С. Другою порцією лугу з концентрацією 0,5-1,0% також заповнювали весь об'єм фільтра і проводили підігрівання і рециркуляцію розчину через теплообмінник для досягнення температури + 50 °С. Промивання фільтра зворотним потоком води проводили зі швидкістю 30 м/год і закінчували при досягненні рН промивної води 8,5-9,0 (табл. 9).

Таблиця 9 – Кількість органічних речовин, вилучених із завантажень фільтрів при проведенні регенерації

	Фільтр АС 4/1	Фільтр АС 4/2	Фільтр С260	Фільтр С220
Первинна обробка розчином лугу				
Концентрація розчину лугу, %	3,8	3,5	3,0	5,0
Об'єм залитого розчину лугу, м ³	4,0	4,0	6,0	6,0
Температура розчину лугу, °С	50	52	55	58
Час контакту фільтра з розчином лугу, год	24	24	24	24
Вміст органічних речовин у відпрацьованому розчині (ХСК), мг О/дм ³	5078	5010	2874	6100
Кількість органічних речовин, вилучених із завантаження фільтра, кг	20,3	20,0	17,2	36,6
Вторинна обробка розчином лугу				
Концентрація розчину лугу, %	0,5	0,6	0,5	1,0
Об'єм розчину лугу, що рециркулює, м ³	4,5	4,5	10,5	10,5
Підігрів до температури, °С	50	50	50	50
Охолодження до температури, °С	25	25	25	25
Вміст органічних речовин у відпрацьованому розчині (ХСК), мг О/ дм ³	750	600	777	800
Кількість органічних речовин, вилучених із завантаження фільтра, кг	3,4	2,7	8,2	8,4
Витрата промивної води за умови зниження її лужності до рН 9, м ³	30	35	80	85
Середня концентрація органічних речовин у промивній воді, мг О/дм ³	120	125	110	100
Кількість органічних речовин, вилучених з промивною водою, кг	3,6	4,4	8,8	8,5
Загальна кількість органічних речовин, вилучених при регенерації, кг	27,3	27,1	34,2	53,5
Питома кількість органічних речовин, вилучених із завантажень фільтрів, мг/г АВ	21,8	21,7	9,8	15,3

Проведення порційної регенерації за інших рівних умов призводить до збільшення кількості вимитих органічних речовин у 1,5 рази.

З метою видалення біоплівки з поверхні АВ, яка утворюється при тривалій експлуатації промислових фільтрів, запропоновано спосіб елюентної регенерації АВ, у якому здійснення обробки АВ за низьких температур послідовно розчинами різної хімічної природи забезпечило високу ефективність його відновлення за рахунок підвищення видалення органічних забруднень, сформованої на АВ біоплівки та продуктів метаболізму.

Обробку АВ проводили у два етапи: на першому – розчином гідроксиду натрію, на другому – розчином хлориду натрію. При цьому використовували розчин NaOH з концентрацією 2-4 % мас., розчин NaCl з концентрацією 0,8-1,0 % мас., і процес проводили за температури 20–40 °С.

Переваги запропонованого способу регенерації АВ при застосуванні двостадійної елюентної регенерації полягають у наступному:

1) підвищення ступеня видалення органічних забруднень та мікроорганізмів у живому стані за низьких температур регенераційних розчинів: а) за температури розчину луку 40 °С кількість видалених з АВ органічних забруднень за показником ХСК збільшується від 90 до 165 мгО/дм³, тобто в 1,7 рази, за температури 20 °С – від 36 до 170 мг О/дм³, тобто в 4 рази; б) мікробіологічне забруднення АВ за температури розчину 40 °С зменшується від 1×10^2 до 26 КУО/г, тобто в 4 рази, а за 20 °С – від 5×10^2 до 16 КУО/г, тобто 31 раз;

2) зменшення енергетичних витрат за рахунок зниження температури регенераційних розчинів;

3) виключення з процесу елюентної регенерації агресивних парів та небезпечних для довкілля гарячих регенераційних стоків за рахунок зниження температури регенераційного розчину луку;

4) спрощення технології та апаратурного оформлення.

У додатках до дисертаційної роботи наведено акт впровадження процесу елюентної регенерації завантаження адсорбційних фільтрів, які тривалий час експлуатували для доочищення водопровідної води на ПАТ «Пиво-безалкогольний комбінат «Славутич»».

У сьомому розділі запропоновано технологічну схему очищення поверхневих вод з великим вмістом природних органічних речовин із застосуванням розглянутих вище методів та прийомів для одержання біологічно стабільної води (рис. 4).

Традиційні етапи очищення води від ПОР, які включають коагулювання, відстоювання, фільтрування, знезараження, доповнено стадією попереднього озонування та стадією фільтрування через БАВ після піщаного фільтра.

Експерименти, проведені безпосередньо на дніпровській воді у різні сезони року на дослідній установці показали, що отримано воду, якість якої відповідає показникам, характерним для біологічно стабільної води (табл. 10).

У додатках до дисертаційної роботи представлено акт впровадження результатів науково-дослідної роботи "Визначення стану якості поверхневих вод в місцях потужних водозаборів на території України і створення та розробка нових технологічних заходів водопідготовки" на Дніпровській водопровідній станції (м. Київ).

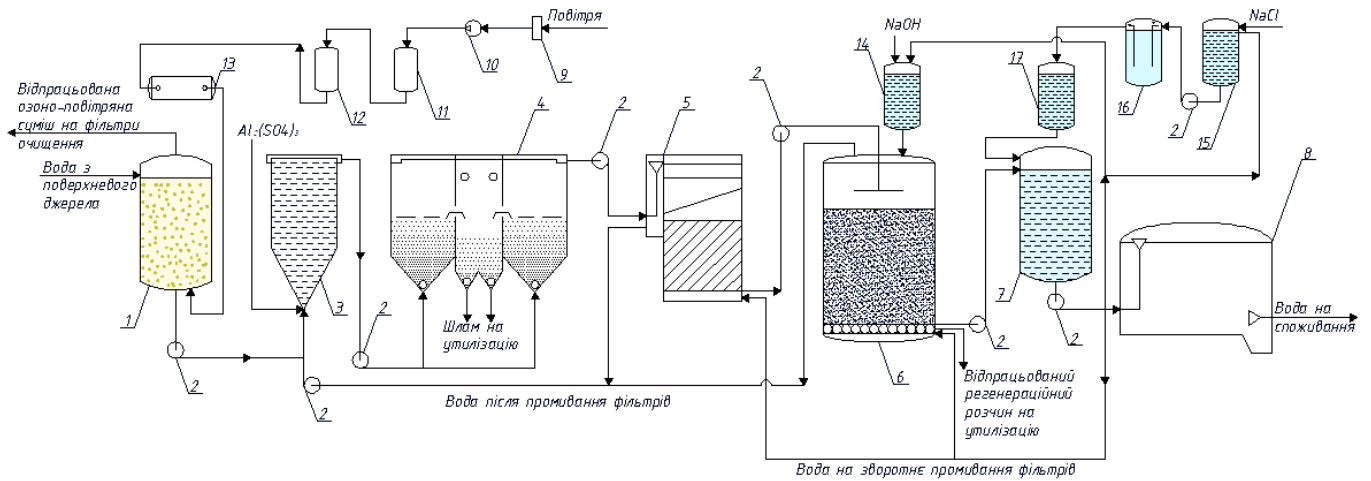


Рисунок 4 – Технологічна схема одержання біологічно стабільної води із джерел з підвищеним вмістом ПОР: 1 – барботажна колона; 2 – насоси; 3 – змішувач; 4 – освітлювач зі зваженим осадом; 5 – швидкий фільтр; 6 – адсорбер; 7 – бак для знезараження води NaClO ; 8 – РЧВ; 9 – повітряний фільтр; 10 – компресор; 11 – охолоджувач повітря; 12 – осушувач повітря; 13 – генератор озону; 14 – бак для приготування регенераційного розчину; 15 – бак для приготування розчину NaCl ; 16 – електролізер; 17 – бак-накопичувач NaClO .

Таблиця 10 – Значення показників якості води після її очищення за допомогою запропонованої схеми

Місяць	ЗОВ, мг С/дм ³	БДОВ, мг С/дм ³	АОВ, мкг/дм ³	Хлороформ, мкг/дм ³	Трихлоретилен, мкг/дм ³
Січень	< 0,10	< 0,1	< 1	< 0,01	< 0,01
Лютий	< 0,10	< 0,1	< 1	< 0,01	< 0,01
Березень	0,12	< 0,1	< 1	< 0,01	< 0,01
Квітень	0,98	< 0,1	< 1	< 0,01	< 0,01
Травень	1,73	0,1	5	< 0,01	< 0,01
Червень	1,69	0,1	7	< 0,01	< 0,01
Липень	1,81	0,1	6	< 0,01	< 0,01
Серпень	1,24	0,1	3	< 0,01	< 0,01
Вересень	0,77	0,1	4	< 0,01	< 0,01
Жовтень	0,45	< 0,1	< 1	< 0,01	< 0,01
Листопад	0,32	< 0,1	< 1	< 0,01	< 0,01
Грудень	< 0,10	< 0,1	< 1	< 0,01	< 0,01

ВИСНОВКИ

1. У роботі обґрунтовано шляхи досягнення біологічної стабільності води з джерел із підвищеним вмістом ПОР за показниками вмісту біодоступного і асимільованого органічного вуглецю шляхом підвищення ефективності очищення вихідної води методами озонування–коагулювання та біосорбції на АВ з його періодичною регенерацією, зниження нижче нормативних показників вмісту ТГМ і запропоновано раціональну послідовність технологічних прийомів для одержання біологічно стабільної води.

2. На основі проведеного аналізу змін характеристик і вмісту ПОР у вихідній та очищеній дніпровській воді у різні сезони року встановлено, що для вихідної води вміст ЗОВ знаходиться у межах 9,9-18,4 мг С/дм³, а показник SUVA – 3,0-3,5. Це свідчить, що якісний склад ПОР є сумішшю гідрофільних та гідрофобних органічних сполук, що обумовлює ступінь вилучення ПОР у процесі коагулювання на рівні не більше, ніж 26-48 %. При зростанні величини SUVA у зимовий період ефективність коагулювання зростає.

3. Встановлено специфічну зміну складу ЗОВ у дніпровській воді та після всіх стадій очищення за вмістом біодоступного і асимільованого органічного вуглецю залежно від пори року, що характеризує біологічну нестабільність води і обумовлює біообростання комунікацій.

4. Показано, що збільшення ефективності очищення дніпровської води методом коагулювання у теплий період року при високому вмісті ПОР (до 18,4 мг/дм³) досягається шляхом поєднання попереднього озонування неосвітленої води дозами озону в межах 2,9-3,6 мг/дм³ з наступною її коагуляційною обробкою. Це призводить до зниження дози коагулянту на 30-40% при збереженні однакового ефекту очищення. Зростання частки БДОВ за таких доз не спостерігається і його вміст знижується ~ в 2,5 рази після процесу коагулювання з попереднім озонуванням. У холодний період року ефективність поєднання попереднього озонування з коагулюванням не спостерігається внаслідок зміни якісного складу ПОР.

5. Запропоновано математичну модель процесу коагулювання з попереднім озонуванням шляхом використання двох факторів – об'єм озono-повітряної суміші і доза алюмінійвмісного коагулянту. Математичне моделювання проводили шляхом побудови двофакторних центральних композиційних ортогональних планів 2-го порядку. Раціональні дози озону та алюмінійвмісного коагулянту складають 3,5 і 100 мг/дм³ відповідно.

6. Проведено багатомісячні дослідження з ефективності застосування АВ для глибокого очищення води. Показано, що за умови однакового навантаження сорбованої органічної речовини на АВ у випадку попереднього озонування води ступінь видалення продуктів окиснення ПОР вищий, ніж при хлоруванні. Очищення води на фільтрі з БАВ після озонування є більш ефективним, ніж після хлорування: за об'ємом очищеної води на 25 %, а за якістю отриманого фільтрату – на ~ 54 %.

7. Встановлено степеневу залежність концентрації хлороформу та трихлоретилену в РЧВ від показників UV₂₅₄ та ЗОВ у вихідній воді і показано, що суттєве зниження вмісту ЗОВ у воді після озонування-коагулювання (приблизно в два рази) призводить до зменшення утворення хлорованих вторинних продуктів заключного знезараження води на 50–52 %, а після зниження вмісту ЗОВ у результаті адсорбції на АВ – на 90 %, що значно менше норм ГДК по ДСТУ 7525:2014.

8. Запропоновано метод регенерації АВ розчином лугу та оцінено ступінь відновлення ємності АВ у промислових фільтрах, що знаходилися у експлуатації протягом декількох років. Показано, що у результаті обробки АВ підігрітими розчинами гідроксиду натрію додатково до невідпрацьованої при експлуатації фільтрів поверхні звільняється 27-44% загальної питомої поверхні.

9. Відмічено зменшення мікробіологічного забруднення АВ за температури розчину 40 °С у 4 рази, а за 20 °С – у 31 раз, що дає змогу підвищити ступінь видалення мікроорганізмів за низьких температур регенераційних розчинів.

10. Запропоновано технологічну схему одержання біологічно стабільної води з природного джерела водопостачання при підвищеному вмісті природних органічних речовин. Після проходження всіх вузлів схеми вода має наступні діапазони значень концентрацій характеристик залежно від пори року: ЗОВ – 0-1,81 мгС/дм³; БДОВ – 0-0,1 мгС/дм³, АОВ – 0-7 мкг/дм³, хлороформ та трихлоретилен – менше 0,01 мкг/дм³, що відповідає вимогам до біологічно стабільної води.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Клименко Н.А. Сезонные изменения характеристик природных органических веществ в днепровской воде / Н.А. Клименко, Е.А. Самсоны-Тодорова, Л.А.Савчина, И.Н. Лавренчук, Т.Н. Засядько // Химия и технология воды. – 2012. – Т. 34, № 3. – С. 260–272.

Особистий внесок здобувача: Планування і проведення експериментальних досліджень, визначення ЗОВ у воді, аналіз отриманих результатів, участь у написанні статті.

2. Клименко Н.А. Сезонные колебания содержания различных форм органического углерода в днепровской воде и их изменение в процессах водоподготовки / Н.А. Клименко, Е.А. Самсоны-Тодорова, Л.А.Савчина, Т.П. Чеховская, И.Н. Лавренчук, Т.Н. Засядько // Химия и технология воды. – 2012. – Т. 34, № 2. – С. 195–205.

Особистий внесок здобувача: Планування і проведення експериментальних досліджень, визначення ЗОВ, БДОВ, АОВ у воді, аналіз отриманих результатів, участь у написанні статті.

3. Клименко Н.А. Повышение эффективности коагуляционной очистки днепровской воды / Н.А. Клименко, Е.А. Самсоны-Тодорова, Л.А.Савчина // Химия и технология воды. – 2014. – Т. 36, № 5. – С. 428–440.

Особистий внесок здобувача: Проведення озонування та коагулювання води, визначення ЗОВ і БДОВ, аналіз отриманих результатів, участь у написанні статті.

4. Самсоны-Тодорова Е.А. Определение рациональных условий удаления органических веществ из природной воды на основе математического моделирования / Е.А. Самсоны-Тодорова, И.А. Дулина, Н.А. Клименко, Л.А.Савчина // Химия и технология воды. – 2015. – Т. 37, № 1. – С. 201–214.

Особистий внесок здобувача: Проведення озонування та коагулювання води, визначення ЗОВ, аналіз отриманих результатів, математичне моделювання процесу, участь у написанні статті.

5. Самсоны-Тодорова Е.А. Сравнительное исследование эффективности преозонирования и прехлорирования воды р. Днепр в процессах водоподготовки / Е.А. Самсоны-Тодорова, Н.А. Клименко, Л.А.Савчина // Химия и технология воды. – 2015. – Т. 37, № 5. – С. 329–343.

Особистий внесок здобувача: Проведення динамічного фільтрування озонованої та хлорованої вод на АВ, контроль параметрів окиснення та фільтрування, трактування отриманих результатів, участь у написанні статті.

6. Клименко Н.А. Влияние природных органических веществ на образование тригалометанов при подготовке питьевой воды / Н.А. Клименко, Е.А. Самсоны-Тодорова, Л.А.Савчина // Химия и технология воды. – 2016. – Т. 38, № 6. – С. 637–644.

Особистий внесок здобувача: Проведення експериментальних досліджень, визначення ЗОВ та UV_{254} , аналіз отриманих результатів, участь у написанні статті.

7. Клименко Н.А. Восстановление адсорбционной емкости активного угля после длительной эксплуатации фильтров для доочистки водопроводной воды / Н.А. Клименко, Е.А. Самсоны-Тодорова, Л.А. Савчина, Л.К. Патюк // Химия и технология воды. – 2013. – Т.35, № 4. – С. 286–297.

Особистий внесок здобувача: Проведення елюентної регенерації АВ, визначення параметрів відновлення адсорбційної ємності АВ та інтегральних показників (ХСК), розрахунок технологічних режимів процесу, участь у написанні статті.

8. Полякова Т.В. Влияние окисления активного угля на адсорбцию фульвокислот из водных растворов в динамических условиях / Т.В. Полякова, Н.А. Клименко, Л.А. Савчина, Е.А. Самсоны-Тодорова // Химия и технология воды. – 2011. – Т.33, № 4. – С. 392–401.

Особистий внесок здобувача: Проведення частини експерименту, аналіз та математична обробка даних, участь у написанні статті.

9. Пат.105574 Україна, МПК (2009) С 02 В 31/08, В 01 J 20/34. Спосіб хімічної регенерації активованого вугілля / Мешкова-Клименко Н.А., Патюк Л.К., Здоровенко Г.М., Самсоны-Тодорова О.О.; заявник та патентовласник Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України. – № а 201213957; заявл. 07.12.2012; опубл. 26.05.2014, Бюл № 10.

Особистий внесок здобувача: Проведення патентного пошуку, виконання основного обсягу експериментальних досліджень щодо елюентної регенерації АВ, участь у оформленні патенту.

10. Samsoni-Todorova O. Influence of preliminary ozonation on the bioregeneration of activated carbon in the process of its longterm exploitation / Olena Samsoni-Todorova, Natalia Klymenko, Ivan Kozyatnyk // Abstracts of the 3rd Central and Eastern European Conference on Health and the Environment, October 19-22, 2008. – Cluj-Napoca, Romania – 2008. – P. 90–91.

Особистий внесок здобувача: Проведення озонування розчинів, визначення параметрів біорегенерації АВ, аналіз та математична обробка даних, участь у написанні тез доповідей.

11. Samsoni-Todorova O. Influence of preliminary ozonation on the activated carbon biodegradation / Olena Samsoni-Todorova, Klymenko Natalia, Kozyatnyk Ivan, Ludmyla Savchyna // Book of Abstracts of the International Conference dedicated to the 50th anniversary from the foundation of the Institute of Chemistry of the Academy of Sciences of Moldova, May 26-28, 2009. – Chisinau, Moldova. – 2009. – P. 210.

Особистий внесок здобувача: Проведення експериментальних досліджень, участь в інтерпретації результатів та написанні тез доповідей.

12. Samsoni-Todorova O. Production of Biologically Stable Safe Drinking Water

from Polluted Surface Water Sources / Olena Samsoni-Todorova, Natalia Klymenko, Savchyna Liudmyla // The book of proceedings of 16th Meeting of the International Humic Substances Society, September 9-14, 2012. – Hangzhou, China. – 2012. – P. 500-502.

Особистий внесок здобувача: Планування і проведення експериментальних досліджень, визначення ЗОВ, БДОВ, АОВ у воді, аналіз отриманих результатів, участь у написанні тез доповідей.

13. Самсоні-Тодорова О. Моніторинг різних форм природних органічних речовин у воді р. Дніпро / Самсоні-Тодорова О.О. // Тези доповідей Всеукраїнської науково-практичної конференції молодих учених та студентів «Екологічна безпека держави», 17-18 квітня 2012 р. – Київ, Україна. – 2012. – С.101.

Особистий внесок здобувача: Проведення експериментальних досліджень, участь в інтерпретації результатів та написанні тез доповідей.

14. Samsoni-Todorova O. The impact of activated carbon oxidizing on the adsorption of fulvic acids from aqueous solutions / O.O. Samsoni-Todorova, N.A. Klymenko, L.A. Savchyna // Abstracts of XIII Polish-Ukrainian Symposium «Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and their Technological Applications», September 11-14, 2012. – Kyiv, Ukraine. – 2012. – P.116.

Особистий внесок здобувача: Проведення експериментальних досліджень, участь в інтерпретації результатів та написанні тез доповідей.

15. Samsoni-Todorova O. Microflora of native biofilm on activated carbon under filtration of fulvic acids / O. Samsoni-Todorova, N. Klymenko and T. Chekhovskaia // Goldschmidt conference abstracts, August 25-30, 2013. – Florence, Italy. – 2013. – P.2121.

Особистий внесок здобувача: Проведення експериментальних досліджень, участь в інтерпретації результатів та написанні тез доповідей.

16. Samsoni-Todorova O. Monitoring of seasonal variations of natural organic matter in Dnieper river / O. Samsoni-Todorova, N. Klymenko // Book of Abstracts of Central and Eastern European Conference on Health and the Environment, May 25-30, 2014. – Cluj-Napoca, Romania. – 2014. – P. 20.

Особистий внесок здобувача: Проведення експериментальних досліджень, участь в інтерпретації результатів та написанні тез доповідей.

17. Samsoni-Todorova O. Seasonal variations of organic substances in surface water sources and drinking water in Ukraine / O. Samsoni-Todorova, N. Klymenko // Abstract book of Central and Eastern European Conference on Health and the Environment, April 10-14, 2016. – Prague, Czech Republic. – 2016. – P. 85.

Особистий внесок здобувача: Проведення експериментальних досліджень, участь в інтерпретації результатів та написанні тез доповідей.

АНОТАЦІЯ

Самсоні-Тодорова О.О. Обґрунтування технології одержання біологічно стабільної води із джерел з підвищеним вмістом природних органічних речовин. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.21 – технологія водоочищення. – Національний технічний

університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського». МОН України, Київ, 2017.

Дисертацію присвячено обґрунтуванню раціональних режимів підготовки біологічно стабільної води із джерел з підвищеним вмістом природних органічних речовин (ПОР).

Оцінено вміст розчинних органічних речовин у дніпровській воді і встановлено зміну їх характеристик за сезонами року і після традиційних процесів водопідготовки на основі визначення таких параметрів, як загальний органічний вуглець (ЗОВ), абсорбція за довжини хвилі $\lambda=254$ нм (UV_{254}), показник ароматичності ПОР (SUVA), кольоровість. Визначено у складі ЗОВ кількість вмісту біодоступного органічного вуглецю (БДОВ) та асимільованого органічного вуглецю (АОВ) як індикаторів біологічної стабільності води і їх зміну у різні сезони року та в процесах водопідготовки. Показано, що на діючих очисних спорудах одержана водопровідна вода є біологічно нестабільною.

Показано, що підвищення ефективності очищення дніпровської води методом коагулювання досягається шляхом поєднання з попереднім озонуванням неосвітленої води, що призводить до зниження дози коагулянту. Запропоновано математичну модель процесу. Досліджено ефективність зниження вмісту ЗОВ, БДОВ і АОВ у воді після її фільтрування через біологічно активне вугілля (БАВ). З'ясовано, що за умови однакового навантаження сорбованої органічної речовини на активоване вугілля у випадку попереднього озонування води очищення води на фільтрі з БАВ є більш ефективним, ніж після хлорування.

Розроблено методи регенерації відпрацьованого активованого вугілля та встановлено ступінь відновлення його адсорбційної здатності в умовах промислової експлуатації вугільних фільтрів для глибокого доочищення води.

Запропоновано принципову технологічну схему одержання біологічно стабільної води з природного джерела водопостачання при підвищеному вмісті природних органічних речовин.

Ключові слова: біологічно стабільна вода, природні органічні речовини, коагулювання, озонування, біофільтрування.

АННОТАЦИЯ

Самсони-Тодорова Е.А. Обоснование технологии получения биологически стабильной воды из источников с повышенным содержанием природных органических веществ. – На правах рукописи.

Диссертация на соискание учёной степени кандидата технических наук по специальности 05.17.21 – технология водоочистки. – Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского». МОН Украины, Киев, 2017.

Диссертация посвящена обоснованию рациональных режимов подготовки биологически стабильной воды из источников с повышенным содержанием природных органических веществ (ПОВ).

Оценено содержание растворимых органических веществ в днепровской воде и установлено изменение их характеристик по сезонам года и после традиционных процессов водоподготовки на основе определения таких параметров, как общий

органический углерод (ООУ), абсорбция при длине волны $\lambda=254$ нм (UV_{254}), показатель ароматичности ПОВ (SUVA), цветность. Определено в составе ООУ количество содержания биодоступного органического углерода (БДОУ) и ассимилированного органического углерода (АОУ) в качестве индикаторов биологической стабильности воды и их изменение в разные сезоны года и в процессах водоподготовки. Установлено, что на действующих очистных сооружениях полученная водопроводная вода биологически нестабильна.

Показано, что увеличение эффективности очистки днепровской воды методом коагуляции достигается путем сочетания с предварительным озонированием неосветленной воды, что приводит к снижению дозы коагулянта. Предложена математическая модель процесса. Исследована эффективность снижения содержания ООУ, БДОУ и АОУ в воде после ее фильтрования через биологически активный уголь (БАУ). Установлено, что при одинаковой нагрузке сорбированного органического вещества на активированный уголь в случае предварительного озонирования воды очистка воды на фильтре с БАУ более эффективна, чем после хлорирования.

Разработаны методы регенерации отработанного активированного угля и установлена степень восстановления его адсорбционной способности в условиях промышленной эксплуатации угольных фильтров для глубокой доочистки воды.

Предложена принципиальная технологическая схема получения биологически стабильной воды из природного источника водоснабжения при повышенном содержании природных органических веществ.

Ключевые слова: биологически стабильная вода, природные органические вещества, коагуляция, озонирование, биофильтрование.

ANNOTATION

Samsoni-Todorova O.O. Validation of technology for production of biologically stable water from sources with the high content of natural organic matter. – Manuscript.

Thesis for obtaining the scientific degree of Candidate of Technical Sciences. Specialty 05.17.21 – Water treatment technology. – National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv polytechnic institute» MES of Ukraine, Kyiv, 2017.

Dissertation is devoted to the validation of rational modes of biological stable water preparation from sources with high content of natural organic matter (NOM).

Biological stability of water is defined as a condition at which there are no conditions for the reproduction of coliform and heterotrophic bacteria and the secondary water pollution.

Content of dissolved organic matter in the Dnieper river water was estimated and changes of their characteristics by seasons and after conventional water treatment processes based on the determination of such parameters as dissolved organic carbon (DOC), absorption at a wavelength $\lambda=254$ nm (UV_{254}), NOM aromaticity index (SUVA), color were established. During the observation period (6 years), the lowest DOC in untreated water was 9,9 mgC/dm³ in December, the highest was 18,4 mgC/dm³ in July. These values are reduced to 7,0 and 9,4 mgC/dm³, respectively, as a result of purification processes. UV_{254} of raw water were within 0,28 (December) – 0,61 (June). UV_{254} were in

the range of 0,16 - 0,21 after treatment. During the observation period SUVA in raw water varied within the range of 2,8-3,7 dm³/(mg·m), indicating the presence of hydrophilic and hydrophobic substances in the Dnieper river water.

Content of biodegradable organic carbon (BDOC) and assimilable organic carbon (AOC) as a part of DOC were defined as indicators of water biological stability and their change in different seasons and in water treatment processes. It is established that tap water received with existing wastewater treatment plant is biologically unstable.

Influences of DOC, UV₂₅₄, SUVA for quantity of disinfection by-products in different seasons were researched for using these parameters as the criteria thrihalomethanes formation prediction and correction of technological parameters of water treatment processes.

It was shown that purification efficiency increase of Dnieper water by coagulation is achieved by a combination of raw water pre-ozonation with ozone dose in the range of 2.9-3.6 mg/dm³ followed by coagulation treatment. This reduces coagulant dose by 30-40% while maintaining the same cleaning effect. A mathematical model of the process was purposed.

Reduction efficiency of DOC, BDOC and AOC content in water after its filtration through biologically active carbon (BAC) was researched.

It was found that in the case of pre-ozonation water purification on the filter with BAC is more effective than chlorine by the volume of purified water at 25%, and by the quality of the filtrate obtained at ~ 54% for the same load on the AC of adsorbed organic substances.

Regeneration methods of spent activated carbon were developed and reduction degree of its adsorption capacity in terms of industrial exploitation of carbon filters for deep water aftertreatment was ascertained.

Consecutive application of pre-ozonation, coagulation and BAC adsorption processes provides a biologically stable water containing AOC < 1 µg/dm³. A principle technological circuit of biologically stable water production from natural water source with high content of natural organic matter was purposed.

Keywords: biologically stable water, natural organic matter, coagulation, ozonation, biofiltration.