

## **АКТИВОВАНИЙ КИСЕНЬ ЯК АЛЬТЕРНАТИВА СИЛЬНИМ ОКИСЛЮВАЧАМ В СИСТЕМАХ ВОДООЧИЩЕННЯ.**

*Виробничо - практичний журнал «Водопостачання та водовідведення»- №5/13 – 2013 - С.16 – 22*

О.Ю. Кулішенко, Т.Б. Кравченко (ІКХХВ НАН України),  
В.Т. Остапенко, Р.В. Остапенко, С.М. Шаляпін (Харківська електротехнічна компанія, ТзОВ),  
Т.С. Шаляпіна (Київський університет будівництва та архітектури)

У другій половині ХХ століття широкого розповсюдження набуло застосування сильних окиснювачів (наприклад, хлору та озону) для попередньої обробки висококольорових поверхневих вод, що містять значну кількість органічних речовин. Вважалось, що така обробка води дозволяє зруйнувати органічні комплекси та отримати простіші сполуки, які легше видаляються при коагулюванні. Доцільність застосування високих доз хлору при попередньому очищенні дніпровської води досі не викликала сумніву [1]. Так вихідною схемою Дніпровської водопровідної станції м. Києва (ДнВС) було передбачено вилучення значної частини фітопланктону (52 ... 87 %) шляхом введення у водозабірні ковші хлору з дозами 6 ... 7 мг/дм<sup>3</sup>.

На сьогодні встановлено, що хлорування призводить до утворення канцерогенних тригалогенметанів (ТРМ). При цьому кількість тільки летючих галогенорганічних сполук у хлорованій воді перевищує 60 найменувань, а загальна кількість потенційних хлорпохідних сягає 235 - 500 [2], з яких в Україні нормується тільки вміст хлороформу, хлордібромметану, тетрахлорметану, хлорфенолів та загальна сума ТГМ. Крім того, первинне хлорування води призводить до збільшення розчинних метаболітів водоростей та викликає реакцію нітрузування, внаслідок якої з'являються канцерогенні N-нітросоаміни [3].

Пошук альтернативних окиснювачів (озон, перманганат калію, пероксид водню тощо) в свою чергу поставив нові запитання. Наприклад, виявилось, що використання озону призводить не тільки до руйнування існуючих, але й до утворення нових сполук, також потенційно небезпечних для людини. Так взаємодія озону з гуміновими та фульвокислотами призводить до утворення альдегідів (формальдегіду), кетонів і кетокислот [2]. Проте немає й прямих вказівок на патогенну токсичність продуктів дії озону, а наголос більше ставиться на органолептичному ефекті від його застосування. Іншими словами, токсичність побічних продуктів озонування зараз не настільки очевидна, як при хлоруванні. Тим більше, що використання озону розглядається, в основному, в контексті із наступним використанням сорбентів (озоносорбція).

З іншого боку відмічено, що первинне озонування руйнує попередників більшості галогенорганічних продуктів постхлорування. А попереднє хлорування, навпаки, на 45 % знижує загальну ефективність кінцевого озонування. В роботах НДКТИ МГ [4] показано, що високий ефект знебарвлення води досягається при подачі озону в ковші ДнВС та після відстійників. Значна кількість сучасних схем водоочищення включає технологію саме подвійного озонування. Спочатку озонують вихідну воду, що забирається з поверхневого джерела (первинне або попереднє озонування), а потім ту воду, що пройшла головні ступені фі-

зико-хімічного очищення (вторинне або проміжне озонування). Після вторинного озонування вода піддається доочищенню на фільтрах.

Вочевидь, розвиток науки буде вносити нові корективи у питання токсичності продуктів хлорування та озонування води. Для технологів важливіші чіткі рекомендації щодо точок введення цих сильних окиснювачів. І сучасний досвід вказує, що з метою запобігання утворення шкідливих речовин головний наголос у використанні сильних окиснювачів (озон і хлор) доцільно перенести на проміжок між відстійниками та швидкими (піщаними і вугільними) фільтрами. До цього воду слід максимально очистити від механічних та органічних домішок безреагентними методами. Вказані окиснювачі на стадії попереднього водоочищення, якщо і можна використовувати, то виключно зі зниженими дозами.

Розглянемо цю пропозицію в контексті проблеми очищення дніпровської води. Згідно з новим ДСТУ на джерела водопостачання [5] дніпровська вода відноситься до 2-го та 3-го класів, для яких лімітуючими є показники кольоровості (120 град.) й перманганатної окиснюваності (відповідно, 3 ... 8 та 8 ... 15 мгО/дм<sup>3</sup>). Інші джерела [6] дозволяють віднести дніпровську воду до низько каламутних (до 20 мг/дм<sup>3</sup>) вод з середньою кольоровістю (25 ... 150 град.) та підвищеною окиснюваністю (10 ... 25 мг/дм<sup>3</sup>), яка у великій кількості вміщує фітопланктон (до 10<sup>5</sup> ... 4·10<sup>5</sup> кл/см<sup>3</sup>). В окремі пори року якість вихідної води виходить за вказані межі, і Дніпро починають відносити до 4 - го класу джерел водопостачання, які можуть бути використані лише при узгодженні з органами санітарно-епідеміологічної служби за наявності методів обробки води, надійність яких підтверджена спеціальними технологічними й гігієнічними дослідженнями [5].

Вихідна якість дніпровської води формується у верхів'ях ріки під впливом поліських боліт, які постачають більшу частку високомолекулярних гумусових речовин. У складі останніх превалюють фульвокислоти, вміст яких становить 40 ... 90 % від загальної кількості органічних речовин (в залежності від сезону року), але їх вплив на показник кольоровості не пропорційний.

Кольоровість суттєво ускладнює роботу станції очищення води. Якби масштабні дослідження на ДнВС не проводились, вони так чи інакше пов'язані з кольоровістю. Що свідчить про доцільність визначення останньої як «універсального» критерію для оцінки ефективності роботи ДнВС (що фактично й відбувається). Показник кольоровості та вміст гумусових речовин корелюють з показником перманганатної окиснюваності, який відображає наявність органічних речовин, які легко окислюються. Встановлено, що кольоровість залежить не тільки від вмісту гумусових сполук, але й від їх агрегації, участі в процесах утворення комплексів з металами, кислотності та температури води. При коагулюванні води вилучаються гумусові речовини, що перебувають в колоїдному стані, а проблеми з кольоровістю створюють саме розчинені фульво- та гумінові кислоти. Проведені дослідження виявили пряму залежність між кольоровістю та вмістом фульвокислот і заліза, причому останнє переважно перебуває у вигляді комплексних сполук із тими ж фульвокислотами [7].

На сьогоднішній день очищення води на ДнВС здійснюється за наступною схемою: первинне хлорування (з амонізацією); коагулювання; відстоювання в горизонтальних відстійниках; фільтрування на швидких фільтрах; при необхідності (особливо в літню пору) вторинне хлорування; озонування. В зимовий період року для інтенсифікації процесу коагулювання застосовується флокулянт.

Для визначення можливих напрямків оптимізації роботи споруд був проведений статистичний аналіз наслідків роботи споруд ДнВС за 10 - річний період [8]. На рис. 1 показаний графік зниження кольоровості дніпровської води спорудами ДнВС у різні пори року.

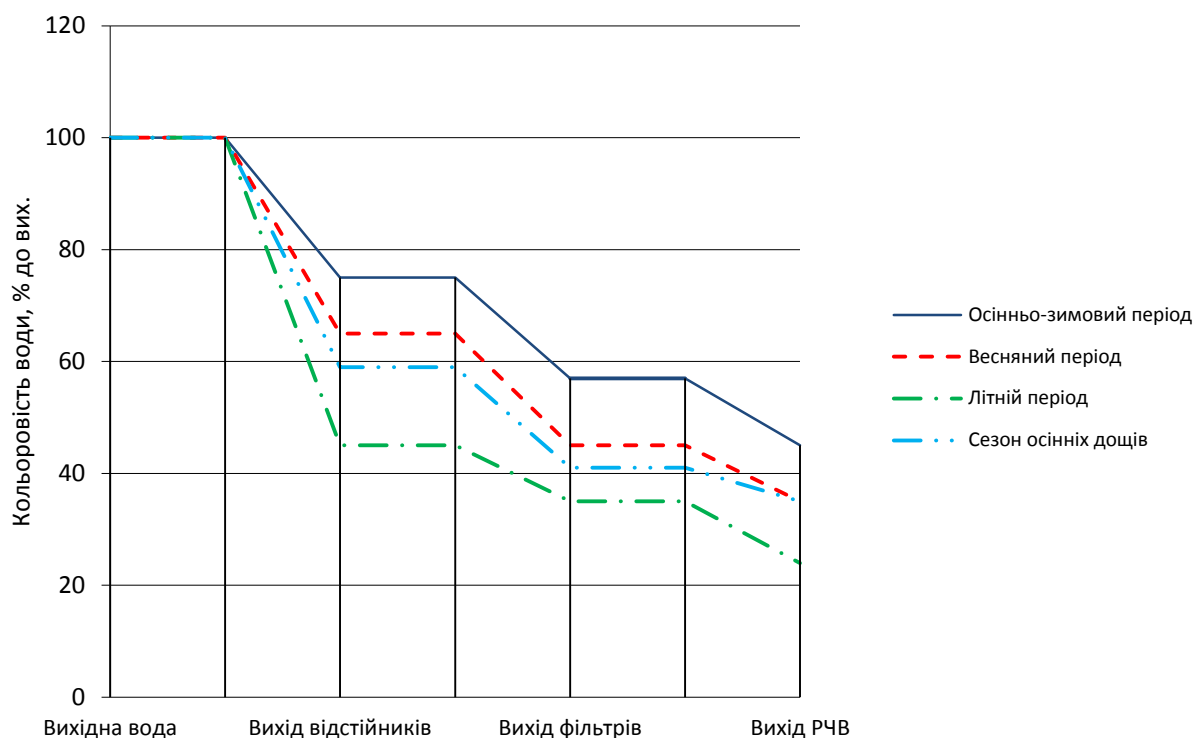


Рис. 1. Динаміка зниження кольоровості води очисними спорудами ДнВС у різні пори року.

Незважаючи на те, що в осінньо-зимовий період вода має найнижчу кольоровість, загальна ефективність її видалення є досить низькою - 51,4 ... 55 %. Найбільший ефект знебарвлення води спостерігається в літній період і сягає 73 ... 76 %. Ефективність роботи відстійників у зимовий період становить всього 20 ... 30 %, у літній період вона збільшується і сягає 52 %, а восени знову знижується до рівня 42 %. Це пояснюється тим, що з літнім підвищенням кольоровості в р. Дніпро збільшується кількість гумінових та кольорових апокренових фульвокислот, що легко окислюються та осаджуються гідроокисом алюмінію.

Проте очищена на ДнВС вода в літній період містить 35 ... 60 мг/дм<sup>3</sup> фульвокислот, які становлять 35 ... 42 % від їхньої загальної кількості у вихідній воді та важко видаляються при існуючій схемі водоочищення [7]. В складі очисних споруд ДнВС фактично відсутній елемент, який здатний вилучати такі органічні сполуки. Цей залишок фульвокислот відіграє «фатальну» роль у літній період, оскільки саме ці органічні сполуки транзитом доходять до резервуарів чистої води (РЧВ), створюючи проблеми з кольоровістю й окиснюваністю. З усереднених за 10 років графіків щомісячних змін кольоровості, що наведені на рис. 2 та 3, видно, як кольоровість води в РЧВ у весняно-літній період «балансує» на межі нормативу у 20 град. При цьому персонал намагається поліпшити ефективність роботи станції поступовим збільшенням доз хлору, які сягають піку в серпні місяці (рис. 4).

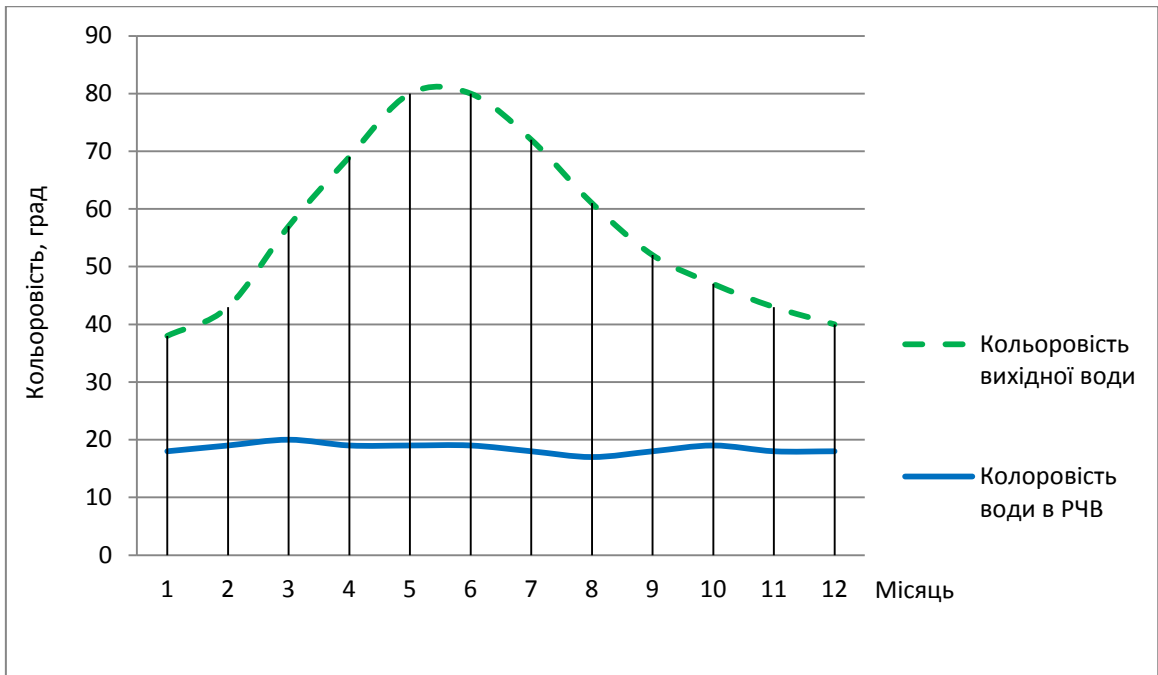


Рис. 2. Динаміка щомісячного зниження кольоровості спорудами ДнВС.

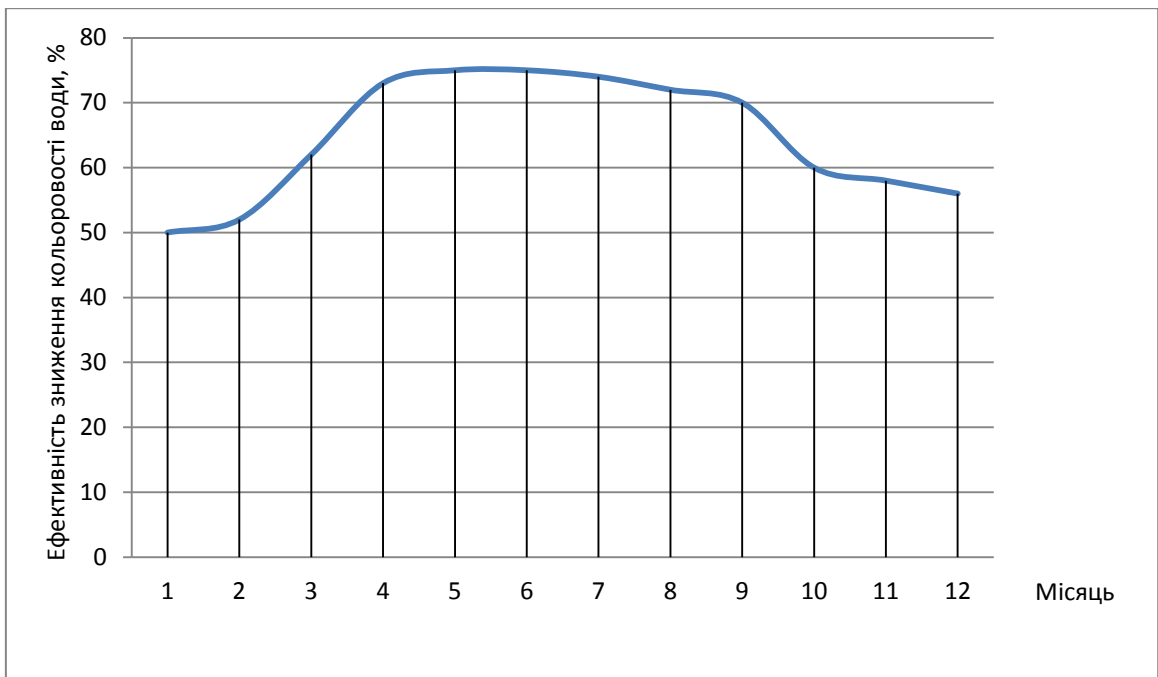


Рис. 3. Динаміка ефективності зниження кольоровості води на протязі року.

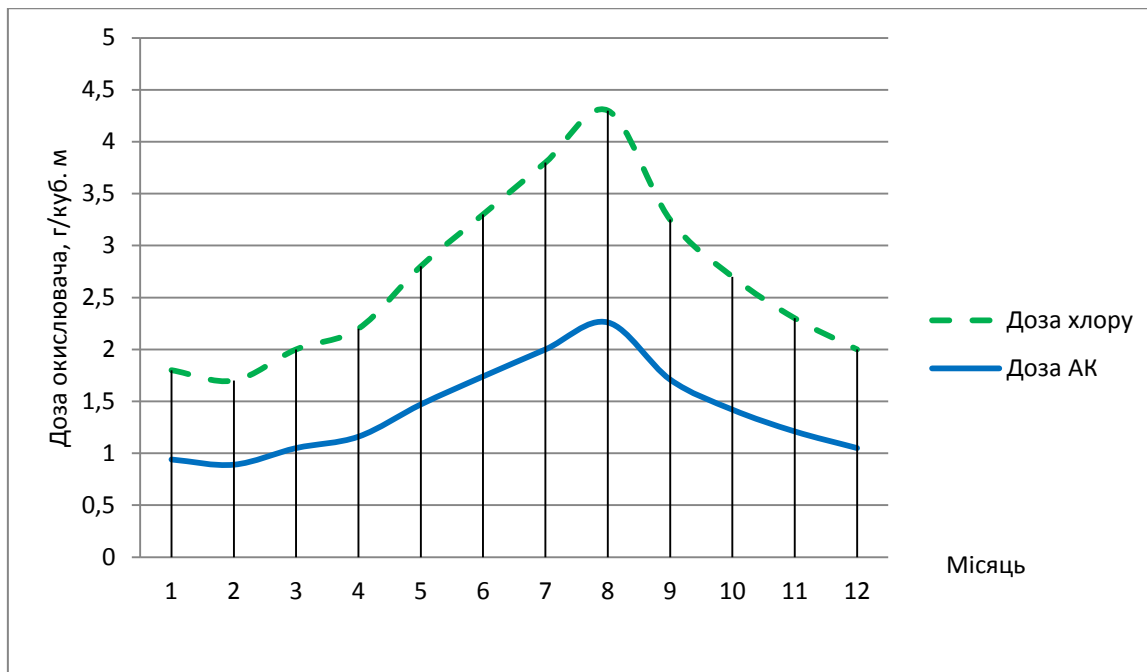


Рис. 4. Динаміка дозування хлору та активованого кисню, необхідного для зменшення кольоровості води.

Повертаючись до рис. 1, можна помітити, що на ділянці від водозабору до відстійників ніякі засоби щодо зниження кольоровості не застосовуються, а існуючі ковші ДнВС ніякої бар'єрної функції не виконують. Тому постійно виникають пропозиції щодо розширення їх функціонального призначення. Відомо, що головними методами поліпшення органолептичних властивостей води є аерування, окислення та адсорбція. Перших два методи є найбільш придатними для застосування в ковшах. Проте, як зазначено вище, використання сильних окислювачів на цій стадії небажано, а засоби механічного безреагентного очищення у відношенні кольоровості неефективні.

У запропонованих напрямках реконструкції ДнВС розглянуто низку варіантів систем попереднього водоочищення, одним з яких є впровадження попередньої аерації води. Така аерація повітрям на водозаборах ДнВС вже фактично виконується за допомогою пневмозавіси. Але вона ефективна тільки при захисті водозабору від плаваючих предметів, масляних плям тощо. Поверхнева вода, як правило, має достатній вміст кисню, тому її спрощена аерація самим повітрям не може бути ефективною. Це спонукує до застосування більш інтенсивної обробки води ультрафіолетовим опроміненням.

Такий метод застосований при реконструкції водопроводу м. Самара, що забирає з Саратовського водосховища низькокаламутну воду ( $0,7 \dots 1,2 \text{ мг/дм}^3$ ) з кольоровістю  $18 \dots 65$  град. і перманганатною окиснюваністю  $6,5 \dots 10 \text{ мг/дм}^3$  [9]. Ще одним з прикладів може слугувати проект станції очищення низькокаламутної кольорової ( $40 \dots 70$  град.) води, що вміщує органічні домішки, у м. Нижнекамськ (Татарстан) продуктивністю  $140 \text{ тис. м}^3/\text{добу}$ . У цьому випадку також передбачена обробка вихідної води ультрафіолетом, а для вилучення залишків органічних сполук після горизонтальних відстійників здійснюється озонування води малими дозами ( $1,5 \text{ мг/дм}^3$ ) з фільтруванням через піщані та вугільні фільтри.

Надалі будемо розрізняти обробку води прямим УФ опроміненням та барботажем активованим за допомогою ультрафіолетового опромінювання повітрям – так названим «активованим киснем». Останній процес більше відноситься до аерації води. Активованій кисень (АК), отримують за допомогою прямого опромінювання повітря короткохвилювом ультрафіолетовим випромінюванням шляхом пропускання повітря крізь спеціальні рекреаційні камери з УФ - лампами зі спеціально регульованим спектром випромінювання [11]. При цьому в повітрі утворюється комплекс з негативно заряджених алотропних іонів та до 67 % озону, на відміну від традиційного озонування, яке утворює тільки позитивно заряджені іони озону. Окислювальний потенціал активованого кисню становить 2,6 В (окислювальний потенціал озону - 2,07 В, перманганату калію – 1,67 В, хлору – 1,36 В). У водному середовищі активований кисень відносно швидко перетворюється на звичайний кисень і не має токсичних вторинних ефектів. Крім бактерицидної дії активований кисень дозволяє частково знизити кольоровість води, вміст у ній водоростей та поліпшити роботу піщаних фільтрів. Крім того, активований кисень є цілком безпечним по відношенню до річної флори та фауни, він використовується для водоочищення у дельфінаріях та басейнах, що можна вважати позитивним наслідком своєрідного біотестування.

Попередні досліді, результати яких показані в таблиці 1, вказують на те, що в порівнянні з простим барботажем повітрям обробка річної води активованим киснем дозволяє на 10 град. знизити вихідну кольоровість дніпровської води, яка надходить на водоочисні споруди. При цьому на 9 % знижується і вихідна перманганатна окиснюваність води.

Таблиця 1. Зниження кольоровості води під впливом звичайного повітря та активованого кисню.

Агент	Показник якості	Величина показника при терміні обробки, хвилини		
		0	20	40
Звичайне повітря	Кольоровість, град.	82	82	79
	Окиснюваність, мгО/дм <sup>3</sup>	17,2	17,2	17,0
Активованій кисень	Кольоровість, град.	81	74	71
	Окиснюваність, мгО/дм <sup>3</sup>	17,1	15,8	15,6

Отримані попередні результати дають можливість запропонувати застосування активованого кисню для очищення води на водоочисних спорудах. За умов ДнВС як базову споруду для застосування активованого кисню доцільно використати існуючі водозабірні ковші. В залежності від ситуації у воду подавати звичайне повітря (пневмозавіса та аерація у ковшах) або активований кисень (аерація у ковшах). Проте ця технологія не може розглядатись окремо від комплексу запропонованих заходів з реконструкції ДнВС. На рис. 5 показана зведена ефективність роботи запропонованої технологічної схеми реконструкції ДнВС у порівнянні з існуючою. Додатково до традиційних методів обробки води (коагулю-

вання, відстоювання, фільтрування через піщаний фільтр) передбачається застосування аерації активованим киснем, озонсорбції (озонування відстоюної води та її фільтрування крізь кварцові та вугільні фільтри) і нанофільтрації (замість озонування також можна запропонувати більш дешеву обробку води ультрафіолетовим випромінюванням).

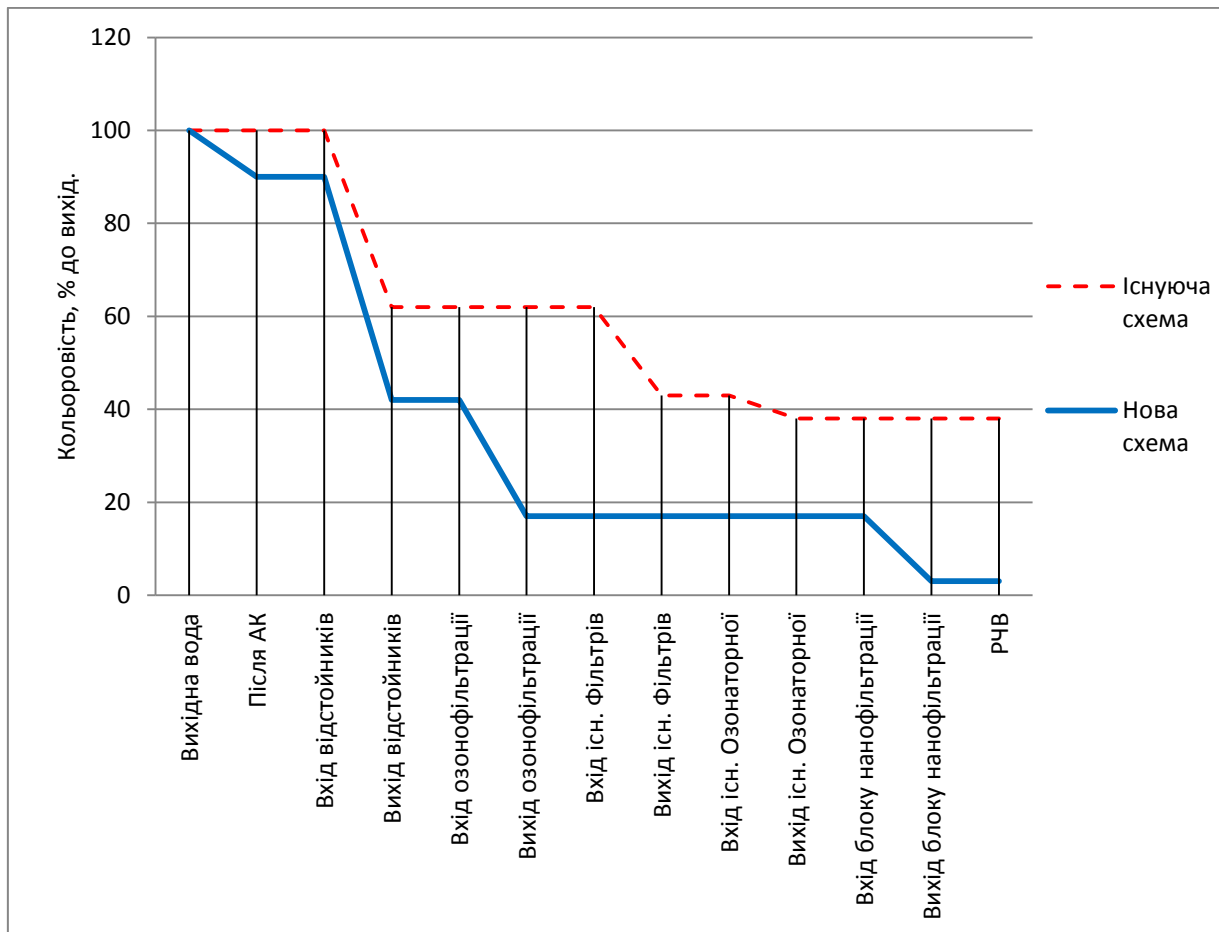


Рис. 5. Зведена ефективність існуючої та запропонованої схем водоочислення

Безумовно, стає питання щодо економічного обґрунтування нової схеми очищення води, тобто необхідно оцінити собівартість застосування технології обробки води активованим киснем. Для цього необхідно оцінити потрібну кількість активованого кисню і витрати на його отримання. Приблизно витрати активованого кисню можна оцінити виходячи з співвідношення окислювального потенціалу хлору і активованого кисню. Враховуючи, що окиснювальний потенціал активованого кисню дорівнює 2,6 В, а окиснювальний потенціал хлору становить 1,36 В, їх співвідношення складе  $2,6 \text{ В} : 1,36 \text{ В} = 1,91$ , тобто окислювальна здатність активованого кисню в 1,9 раз вище ніж у хлору. Враховуючи це приблизно можна оцінити, що для однакового зниження кольоровості води витрати активованого кисню будуть в 1,9 раз менше ніж хлору (рис. 4). Виходячи з графіка середні витрати активного кисню складають приблизно  $1,35 \text{ г/м}^3$ .

Тепер необхідно оцінити кількість і потужність спеціальних УФ ламп, які будуть виробляти активований кисень. Розрахунок зводиться до визначення кількості активованого

кисню, який утворюється при УФ опромінуванні повітря, виходячи з інтенсивності ультрафіолетового випромінювання з довжиною хвилі 184,9 нм.

У 1 м<sup>3</sup> атмосферного повітря при нормальних умовах знаходиться 264 г кисню. Відповідно в 1 см<sup>3</sup> атмосферного повітря міститься 2,64 · 10<sup>-4</sup> г кисню. В атмосферному повітрі при його опроміненні спеціальною УФ лампою з довжиною хвилі 184,9 нм утворюється 0,3 об. % активованого кисню. Відповідно в 1 см<sup>3</sup> повітря утворюється 3 · 10<sup>-3</sup> см<sup>3</sup> активованого кисню. В 1 см<sup>3</sup> повітря при нормальних умовах утримується 2,7 · 10<sup>19</sup> молекул. Відповідно в 3 · 10<sup>-3</sup> см<sup>3</sup> активованого кисню міститься 8,1 · 10<sup>16</sup> молекул. Враховуючи, що маса 1 моля активованого кисню приблизно складає 48 г, маса 1 молекули активованого кисню становить

$$m_o = \frac{m}{n} = \frac{\mu}{N_A} = \frac{48 \text{ г/моль}}{6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}} = 7,97 \cdot 10^{-23} \text{ г.}$$

Відповідно маса активованого кисню, який міститься в 1 см<sup>3</sup> повітря складе

$$8,1 \cdot 10^{16} \text{ молекул} \times 7,97 \cdot 10^{-23} \text{ г} = 6,45 \cdot 10^{-6} \text{ г,}$$

тобто в 1 м<sup>3</sup> атмосферного повітря при його опроміненні ультрафіолетовим випромінюванням з довжиною хвилі  $\lambda = 184,9$  нм утворюється 6,45 г активованого кисню.

Далі, для утворення 1 моля активованого кисню необхідно затратити 2,4677 · 10<sup>5</sup> Дж енергії УФ випромінювання. Враховуючи, що інтенсивність ультрафіолетового випромінювання спеціальної лампи з довжиною хвилі 184,9 нм приблизно складає 2,5 ... 3 % від її електричної потужності, кількість енергії УФ випромінювання, яка витрачається на утворення активованого кисню для спеціальної УФ лампи потужністю 1 кВт складе 28 Вт. Так як сумарна енергія, що випромінюється впродовж 1 години УФ лампою потужністю 1 кВт на довжині хвилі випромінювання 184,9 нм становить 100 800 Дж, то кількість активованого кисню генерованого УФ лампою можна оцінити рівним 19,5 г/годину. Такої кількості активованого кисню достатньо для обробки 14,5 м<sup>3</sup> води. Таким чином, питомі витрати електричної енергії, яка необхідна для обробки 1 м<sup>3</sup> води з метою зниження її кольоровості на 10 град., складуть приблизно 0,07 кВт·годин, що вказує на економічну доцільність запропонованого метода обробки води активованим киснем з метою зниження її кольоровості.

**Висновки.** Наочно видно, що попереднє застосування активованого кисню суттєво знижує вихідний рівень кольоровості та створює сприятливі умови для подальшого очищення води, якість якої відповідатиме найвищим стандартам. Це впливає із заявленої вище концепції попереднього вилучення домішок безреагентними та щадними реагентними методами. Відповідні пропозиції були надані інституту «Київпроект» для розробки ТЕО реконструкції ДнВС м. Києва.



## Література

1. Руденко Г.Г., Гороновский И.Т.. Удаление примесей из природных вод на водопроводных станциях. – К.: Будівельник, 1976. – 206 с.
2. Экологические аспекты современных технологий охраны водной среды // под ред. акад. В.В.Гончарука. – К.: Наукова Думка, 2005. – 399 с.
3. Провести дослідження, розробити технологію та конструкторську документацію експериментального зразку дискового фільтра для видалення фітопланктону / Звіт НДКТИ МГ. – К., 1994. – 27 с.
4. Руденко Г.Г., Коростышевский А.С., Чайковская М.А. та ін. Озонирование днепровской воды на разных стадиях водоподготовки / Наука и техника в городском хозяйстве. – 1981. – вып. 47. – С. 50 - 59.
5. ДСТУ 4808:2007. Джерела централізованого питного водопостачання. Гігієнічні та екологічні вимоги щодо якості води і правила вибирання. – К.: Держспоживстандарт України, 2007.– 36 с.
6. Говорова Ж.М. Системный подход к выбору технологий подготовки питьевых вод // Вода і водоочисні технології. – 2005. – № 2. – С. 31-37.
7. Исследование природы цветности природных и питьевых вод Днепровской и Деснянской водопроводных станций / Звіт ІКХХВ НАНУ (Під кер. Н.Ф. Фалендиш). – К., 1995. – 56 с.
8. Кулишенко А.Е., Остапенко В.Т., Кравченко Т.Б. та ін. Статистический анализ показателей качества днепровской воды и направления реконструкции водоочистных сооружений Днепровской водопроводной станции г. Киева // Химия и технология воды. – 2011. – **33**, № 2. – С. 204 - 222.
9. Чувилин В.Н., Кирсанов А.А., Стрелков А.К. и др. Повышение барьерной роли водопроводных очистных сооружений г. Самары // Водоснабжение и санитарная техника. – 2006. – № 9, ч. 2. – С. 9-12.
10. Кармазинов Ф.В., Чернов В.Б., Костюченко С.В. та ін. Модернизация систем обеззараживания на очистных сооружениях водопровода (опыт ГУП «Водоканал Санкт-Петербурга) // Водоснабжение и санитарная техника. – 2005. – № 1. – С. 4-7.
11. Ed McCabe. O2xygen Therapies // <http://www.betterair.com>. – 2005. – 140-141.