

Влияние озонирования на коагуляционный процесс при обработке питьевой воды

Наталья Верещук^{1*}, Ларш Хем², Харша Ратнавир², Ирина Косогина¹, Игорь Астрелин¹

¹ Кафедра неорганических веществ и общей химической технологии, Национальный Технический Университет Украины «Киевский Политехнический Институт», Киев, Украина

² Norwegian University of Life Sciences, PO Box 5003-IMT, 1432 Aas, Norway

*Автор-корреспондент: E-mail: vereshchuk.n.v@mail.ru; tel.: +380967653520

Аннотация

Наличие природных органических веществ (NOM) вызывает много проблем для процесса очистки питьевой воды. Наличие NOM приводит к высокой цветности из-за природных условий. Во время процессов коагуляции и флокуляции, NOM стабилизируют дисперсные и коллоидные частицы. В настоящее время существует множество методов удаления природных органических веществ. В Норвегии для обработки большинства вод обычно используют коагуляцию, чем довольно хорошо удаляется цветность и NOM. Известно, что эффективность озонирования, а также коагуляции, выше при использовании в комбинации. Влияние озонирования на свойства коагуляции является ценным для изучения так как коагуляция наиболее широко используемый процесс обработки питьевой воды. Было предложено использовать озонирование в сочетании с коагуляцией в качестве улучшенного метода снижения цветности и удаления ПАВ. Исследования проводились в Норвежском университете естественных наук, где была разработана лабораторная система жидкофазного озонирования. Целью научной работы было доказать положительное влияние комбинирования коагуляции с озонированием для удаления цвета и ПАВ в поверхностных водах. Проведены исследования на модельных водах с различным содержанием гуминовых соединений. Были получены положительные результаты при малых концентрациях озона (0,2...0,8 мг/л) и небольшой дозы коагулянта. Низкая доза озона показали улучшение для коагуляции. Результаты исследований показывают, что озонирование с коагуляцией положительно влияет на устранение цветности, озонирование в комбинации с коагуляцией улучшает удаление NOM, а также уменьшает необходимую дозу коагулянта.

Ключевые слова: Оптимизация коагуляции, растворенный органический углерод, гумусовые вещества, природные органические вещества, озонирование

Введение

Природные органические вещества состоят из сложных органических веществ, который синтезируется или произведенные в литосфере. До недавнего времени, считались, что гуминовые вещества включают NOM. Тем не менее, эволюция исследований гуминовых веществ привела к нескольким запутанным определениям, используемых различными исследователями и которые должны считаться устаревшим. В течение последнего десятилетия, научным сообществом, включая экологов, химиков и биологов постепенно принято, что растворенные органические вещества участвует практически во всех реакциях в водных системах. NOM является чрезвычайно сложной смесью продуктов распада из растений и микроорганизмов.

Органические вещества имеют большое влияние на судьбу неорганических коллоидов в воде. Химическая природа и структура ПАВ будет важным фактором в определении стабильности или нестабильности коллоидов NOM. Фульвокислоты могут

нести ответственность за покрытие и придания отрицательного заряда коллоидам. Коллоид органического углерода, особенно цепочечных структур может агрегировать неорганические коллоиды через образование мостиков. Значение каждого процесса зависит от природы и концентрации органических веществ, а также от других факторов (например, происхождения NOM, температуры, процесс очистки воды).

Это стало обычной практикой для многих водоочистных включить, предварительное хлорирование или операции предварительного озонирования воды в гидротехнических сооружениях. Предполагалось, что окисление может повысить удаление NOM и мутности при коагуляции. В 1980-х, этим эффектам коагуляции дали имя микрофлокуляция или озониндуцированной дестабилизация частиц. Однако механизмы озонного влияние на коагуляцию полностью не понятен. Некоторые ученые и инженер до сих пор спорят, есть ли какой-то эффект или это редкость.

Два возможных механизма влияние озона на коагуляцию предлагается (в Ребун и Лурье, 1993):

- Окисление адсорбированных органических веществ, их гидрофилизации и в конечном итоге десорбции приводит к дестабилизации частиц
- Каталитическая полимеризации DOC и последующей адсорбции моста.

Эффект предварительного озонирования зависит от многих факторов, в том числе свойств органического вещества, pH, типа коагулянта и концентрации кальция в воде. Шнайдер и Тобисон (2000) обнаружили, что, когда квасцы использовали в качестве коагулянта, предварительно озонирование затрудняло удаление мутности и DOC. Тем не менее, применение катионных полимеров и предварительно озонирования привести к небольшим, но статистически значимое увеличение удаления обоих компонентов. Авторы предполагают, что предварительно озонирование уменьшает поверхностный заряд частиц, что приводит к лучшей коагуляции по нейтрализации заряда.

Чаедрахатха и др (1996), также связаны предварительно озонирования эффекты DOC, который охватывает частицы, они обнаружили, что озониндуцированная дестабилизация частиц происходит только в присутствии кальция. Озон как сообщают некоторые улучшения коагуляцию и эффективность фильтрации.

Прендивиль (1986) собирали данные с большой водоочистной и показали, что предварительно озонирование было более эффективным, чем предварительно хлорирования фильтра для уменьшения мутности. Беккер и Омели (2001) представил обзор воздействия озона на коагуляцию и фильтрацию процессов. Хотя озон имеет много преимуществ, его расход является значительным и его размещение в здание очистки должна быть выбрана с четким пониманием его влияние на другие процессы на единицу продукции. Они заявили, что действие озона на коагуляции показано, что в зависимости от типа коагулянта и от качества воды, можно выбирать оптимальную дозу коагулянта. Для вод умеренным и высоким уровнем DOC, доза коагулянта устанавливается количество DOC. Озонирование преобразует DOC на меньшие, более насыщенные кислородом соединений, которые оказывают большое воздействие на металл коагулянта, чем у исходных соединений. В этом случае, озонирование может привести к увеличению в оптимальных дозах коагулянта (Эдвардс и Вениамина, 1992). Озон может реагировать с адсорбированным DOC и изменять количество и конформацию адсорбированных органических частиц, что может привести к снижению дозы коагулянта.

Вэй и Ен-Меi (2004) заявил, что NOM имеют очень сильное влияние на стабильность неорганических частиц через адсорбцию, покрытия и т.д., в результате чего поверхность

воды с высокой концентрацией NOM сложны для эффективной обработки коагуляцией. Ранее Чандрахам и Эми (1996) также изучали воздействие озона на коллоидную стабильность и агрегацию частиц, покрытых NOM. Они обнаружили, что озониндуцированная дестабилизация частиц происходит только в присутствии кальция и было предложено, что дестабилизирующее воздействие обусловлено снижением стабильности частиц за счет снижения поверхностного заряда.

Эдвардс и Бенджамин (1992) исследовали влияние озона на нескольких параметрах качества воды, которые влияют на поведение частиц в системах очистки воды. Они обнаружили, что озон не уменьшает критическую концентрацию коагулянта $AlCl_3$, $FeCl_3$, для дестабилизации частиц; или улучшить процессы удаления частиц, если pH поддерживается постоянным. Там не было никаких доказательств нарушения или десорбции органических покрытий частиц, расширенных частиц дестабилизации. В общем, все вызванные разрушением озонового слоя дестабилизации частиц явления, были в основном обусловлены снижением pH, увеличением pH, или осаждения $CaCO_3$.

Несмотря на все положительные моменты, влияние озонирования на коагуляцию, этот процесс дальше нужно изучать более подробно, особенно воздействия низких доз озона на разрушение природных органических веществ, а также растворенного органического углерода (DOC). Также существует необходимость изучить влияние озонирования при различных pH процесса и в сочетании с различными коагулянтами.

Таким образом, целями этого исследования было доказать положительное влияние озонирования на коагуляцию для удаления природных органических веществ, а также определить оптимальную дозу и pH озонирования, а также оптимальную дозу коагулянта, вводимую для обработки природных поверхностных вод. Показать эффективность озонирования для коагуляции для удаления цвета, на длинах волн УФ 410 нм и УФ 254 нм и изменения NOM до и после озонирования с помощью лазерного анализатора размера частиц.

Методология

Для исследований была разработана лабораторная установка жидкофазного озонирования. Схема лабораторной установки приведена на рисунке 1.

Воздух с высоким содержанием кислорода (70%) проходит от блока кислорода с внутренней сушки воздуха к генератору озона. Озон воздушная смесь после генератора с помощью регулятора подачи поступает в реактор с магнитной мешалкой и сенсором мониторинга растворенного озона. Мониторинг растворённого озона состоит из измерительного блока и управляющего устройства DOSA Control DCW 120 MF и сенсора озона OZ7H. Датчик анализирует концентрацию озона в воде, и передает сигнал к измеряющему и контролируемому устройству.

В этих исследованиях используются жидкофазное озонирование. Сначала озон воздушная смеси, пропускают через модели воды при различных pH и дозах озона, а затем проводится коагуляция с различными коагулянтами и дозами коагулянта.

Исследования проводились на моделях воды, которые состоят из солей гуминовых кислот натрия (для цветности – 50...60), бентонит (для мутности – 1...2) и $NaHCO_3$ – 0,5 ммоль/л (буферная емкость)

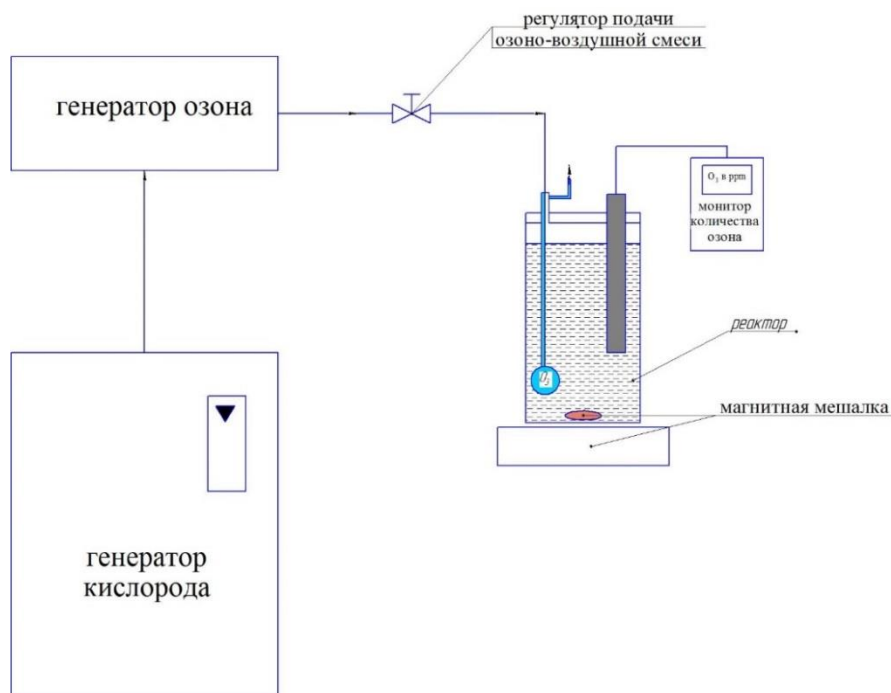


Рисунок 1 Базовая схема лабораторной установки для озонирования.

Для исследования было решено использовать концентрацию озона 0,2 мг/л; 0,5 мг/л; 0,8 мг/л; и pH для озонирования 7 и 9. При испытании были проанализированы два типа коагулянта: PIX 318 и PAX 18 и три различные дозы каждого из них. План эксперимента показан на рисунке 2.

В каждой серии эксперимента были проанализированы 50 пробы воды: модельная вода без каких-либо химических веществ, модельная вода после коррекции pH (добавлено HCl или NaOH), модельная вода после озонирования, вода только после коагуляции и вода после коагуляции и после озонирования;

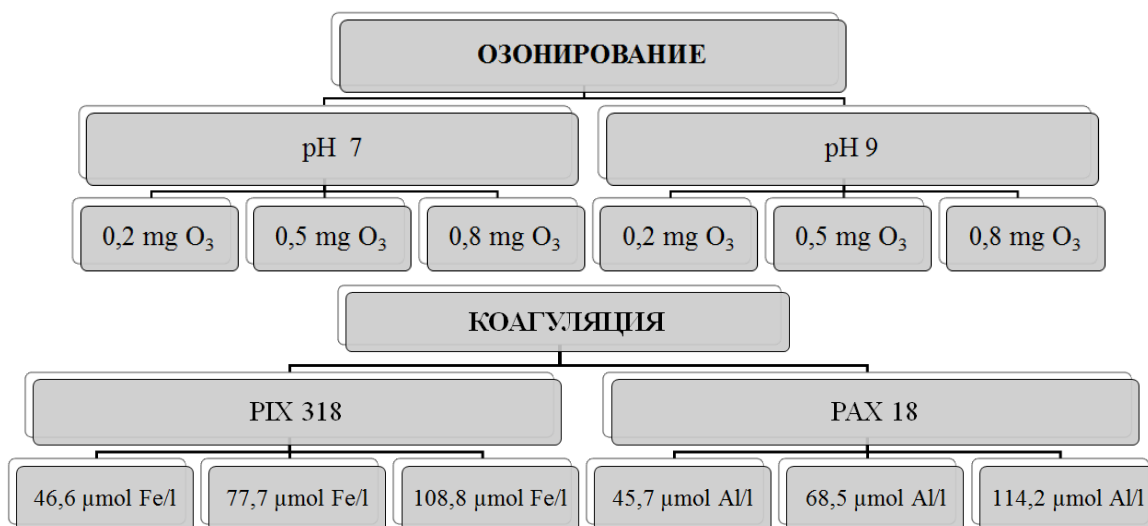


Рисунок 2 Базовый план эксперимента

Все образцы были проанализированы на цветность по Pt/Co шкале при длине волны УФ 410 нм с помощью спектрофотометра Nach Lange DR-3900, а также в УФ 254 и УФ410 с помощью UV-5800PC VIS Spectrophotometer.

Также проводились измерения мутности с помощью 2100Q Portable Turbidimeter для контроля осаждения при проведении коагуляции.

Кроме того, для определения изменения размера частиц в модельной воде до и после озонирования был проведен анализ Mastersizer, где применяется лазерный анализатор размера частиц Mastersizer 3000 – это универсальный инструмент для быстрого и точного анализа размеров частиц (измерения распределения частиц по размерам) суспензии, эмульсии и сухой порошок. Метод основан на измерении угловой зависимости интенсивности рассеянного света при прохождении лазерного луча через образец.

Результаты и обсуждения

Для оценки действия озона на модельную воду анализировали 9 пробы воды в MasterSizer, но из-за высокой чувствительности метода и малой концентрации частиц в воде только несколько образцов показали положительный результат. Результаты показаны на рисунке 3:

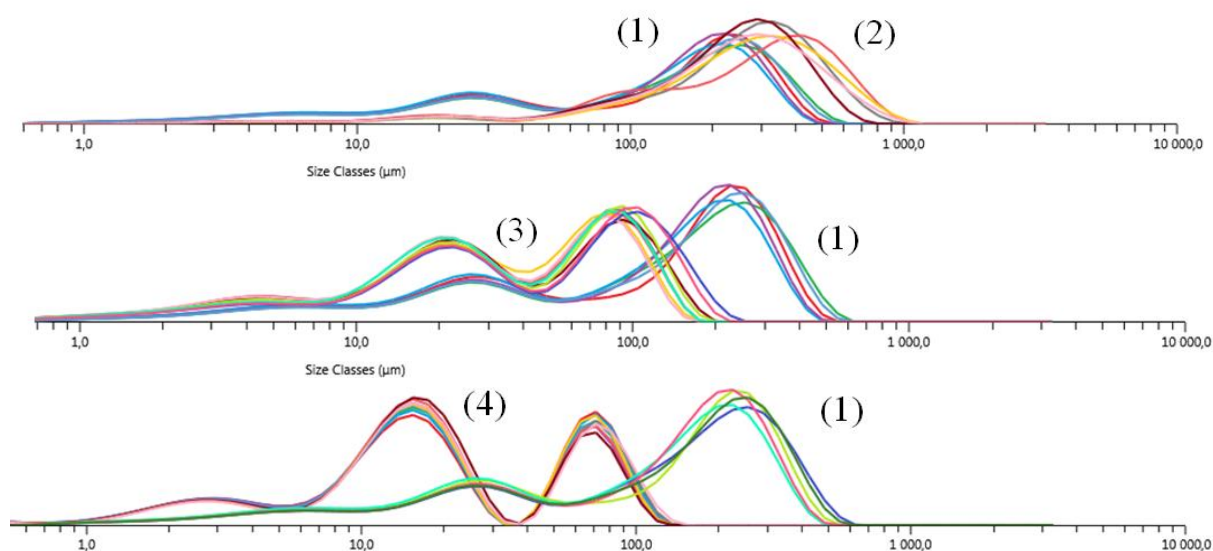


Рисунок 3 Изменение размера частиц в модельной воде до и после озонирования: (1) Модельная вода, (2) Модельная вода после озонирования дозой 0.2 ppm (pH 9), (3) Модельная вода после озонирования дозой 0.5 ppm (pH 9), (4) Модельная вода после озонирования дозой 0.8 ppm (pH 9)

Из графиков данных можно проанализировать состав модельной воды и изменения массы частиц после озонирования для различных доз озона (pH 9). Незначительные дозы озона оказывают положительное влияние на эффективность дальнейшей коагуляции путем изменения размера частиц и разделения их на более простые для флокуляции.

Анализируя данные исследований и литературные данные можно сделать вывод, что озон может одновременно соединять мелкие частицы и разрушать крупные, делая их более минерализованными и легче удаляемыми.

Первый тест озонирования-коагуляции проводили для коагулянта на основе алюминия – PAX 18. Были проведены соответствующие тесты, результаты которых приведены на рисунках 4, 5.

Из графиков можно сделать вывод, что низкая доза озона показали улучшение для коагуляции. Используя только 20 мкмоль Al /л PAX коагулянта показало удаления цвета, приблизительно 80% и ~ 70% с и без предварительного озонирования,

соответственно. Поэтому озонирование может уменьшить количество ПАХ коагулянта для достижения удовлетворительного удаления цвета

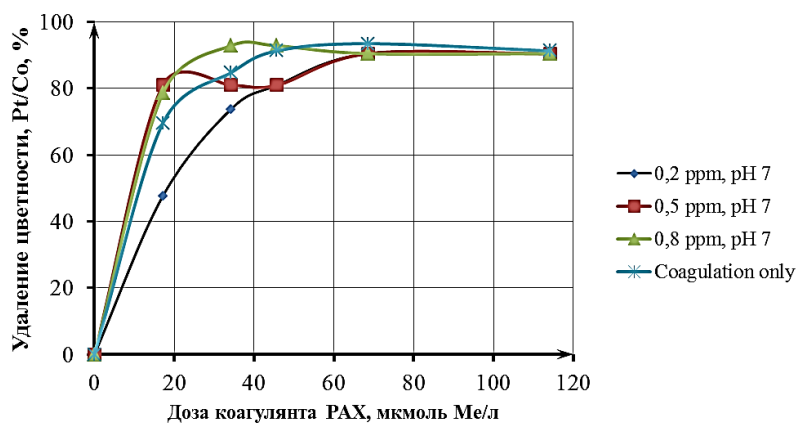


Рисунок 4 Зависимость между удалением цветности (%) и дозой коагулянта ПАХ 18 для различных концентраций озона (ppm) при pH 7.

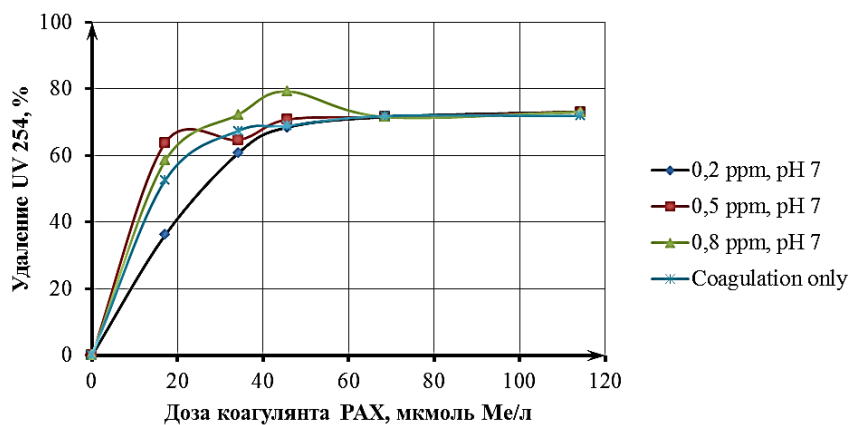


Рисунок 5 Зависимость между удалением УФ 254 и дозой коагулянта ПАХ 18 для различных концентраций озона (ppm) при pH 7.

Следующим шагом было исследовать тот же коагулянт и дозы коагулянта, но разные pH процесса озонирования – pH 9. Было проведено соответствующие тесты, результаты которых приведены на рисунках 6, 7

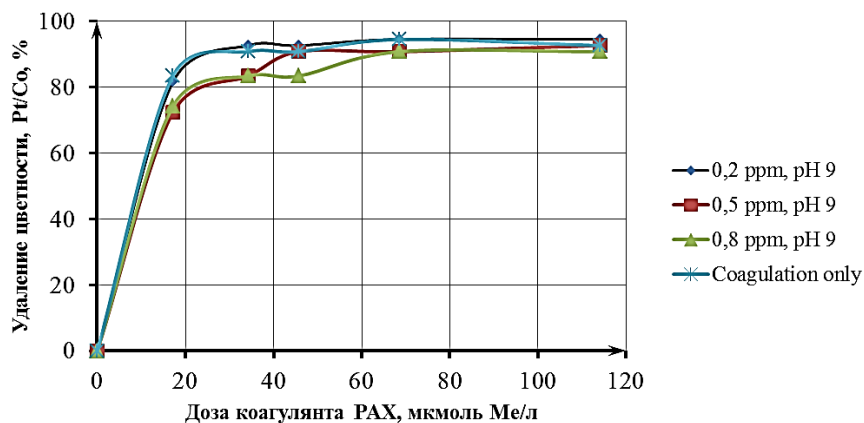


Рисунок 6 Зависимость между удалением цветности (%) и дозой коагулянта ПАХ 18 для различных концентраций озона (ppm) при pH 9.

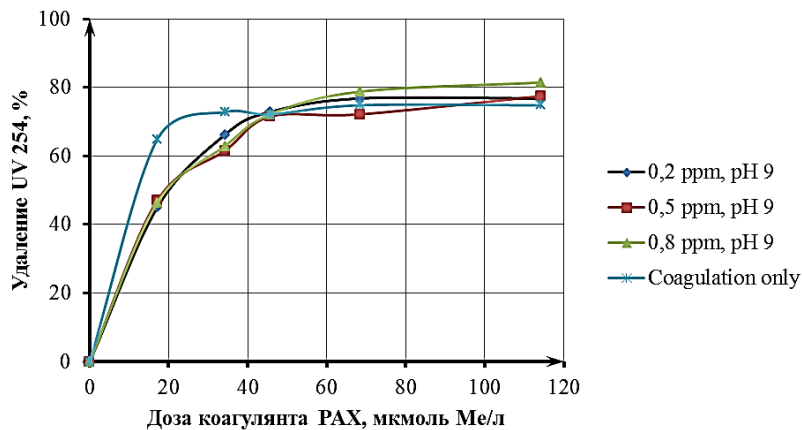


Рисунок 7 Зависимость между удалением УФ 254 (%) и дозой коагулянта PAX 18 для различных концентраций озона (ppm) при pH 9.

Если проанализировать графики с рисунка 6, то можно сказать, что результат от озонирования не такой доброкачественный, поэтому можно сделать вывод, что pH 9 не соответствующее значение pH для озонирования с коагуляцией для этого типа воды.

Следующий тест проводили для коагулянта на основе железа – PIX 318. Были проведены соответствующие тесты, результаты которых показаны на рисунке 8.

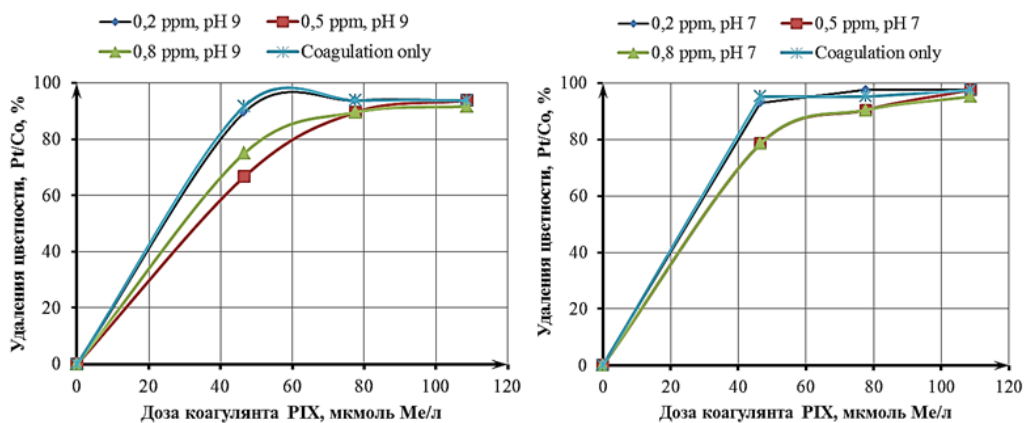


Рисунок 8 – Зависимость между удалением цветности (%) и дозой коагулянта PIX 318 для различных концентраций озона (ppm) при pH 7 и pH 9.

Из графиков можно видеть, что озонирование в сочетании с коагуляцией с использованием железного коагулянта, как PIX 318 не дает каких-либо улучшений в процессе коагуляции воды. Таким образом, нет смысла использовать озонирование с коагуляцией, используя коагулянт на основе железа.

Выводы

Результаты исследований показывают, что озонирование перед коагуляцией положительно влияет на устранение цветности, что обусловлено наличием природных органических веществ и DOC, озонирование улучшает удаление NOM коагуляцией, а также уменьшить требуемую дозу коагулянта в два раза.

Низкие дозы озона позволяют контролировать разрыв молекулы гумуса, что позволит избежать снижения молекулярной массы, что может привести к ухудшению флокуляции в частности, и ухудшению удаления NOM в целом. Это означает, что низкие дозы озона показали улучшение для коагуляции. Использование дозы PAX коагулянта около

20 мкмоль Al/л позволяет снижать цветность до ~ 80% и ~ 70% с и без предварительного озонирования, соответственно, что означает, что озонирование уменьшает количество ПАХ коагулянта для достижения удовлетворительного удаления цвета.

После анализа данных исследований и литературных источников можно сделать вывод, что количество NOM со средними молекулярными массами возрастает при малых дозах озона, чем становятся более привлекательными для удаления коагуляцией из-за возможности озона одновременно соединять мелкие частицы и разрушать крупные, делая их более благоприятны и легче удаляемыми для коагуляции.

Но для коагулянта на основе железа понятно, что озонирование не дает каких-либо улучшений в процессе коагуляции воды. В дальнейших исследованиях можно получить более определенные результаты с использованием низкие дозы озона, а также более низких доз коагулянта.

Благодарность

Эта работа выполнена при поддержке Норвежского университета естественных наук проекта «Водная Гармонии» СРЕА 2011/10002.

Использованная литература

- Becker, W.C., O'Melia, C.R. (2001) Ozone: its effect on coagulation and filtration. *Water Science and Technology: Water Supply*, 1(4), 81-88
- Bose, P. and Reckhow, D.A. (2006) The effect of ozonation on natural organic matter removal by alum coagulation. *Water Research (in review)*.
- Chandrankantha, M. S, Honeyman B. D., Amy G.L. (1996) Modeling the interactions between ozone, natural organic matter, and particles in water treatment. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 107(20): 321-342
- Edwards. M., and Benjamin MM (1992) Effect of preozonation on coagulant-NOM interactions Jour. AWWA 84(8), 63-72.
- Eikebrokk B., Juhna T., Melin E., Østerhus S. (2007). Water treatment by enhanced coagulation – Operational status and optimization issues . Norway: TECHNIAU.
- Hiltebrand, D.J., A.F. Hess, P.B. Galant, and C.R. O'Melia. 1986 Impact of Chlorine Dioxide and Ozone Preoxidation on Conventional Treatment and Direct Filtration Treatment Processes. Conference proceedings, AWWA Seminar on Ozonation: Recent Advances and Research Needs, Denver, CO.
- Mingquan Y., Dongsheng W., Baoyou S., Min Wang, You Yan (2007). Effect of pre-ozonation on optimized coagulation of a typical North China source water. USA: *Chemosphere*. 1695-1702.
- Pin-Cheng Chang, Chin-Pao Huang (2009). Effects of pre-ozonation on the removal of THM precursors by coagulation. USA: *Science of the Total Environment*. 5735-5742.
- Purnendu B., David A. Reckhow (2007). The effect of ozonation on natural organic matter removal by alum coagulation. USA: *Water Research*. 1516-1524.
- Rebhun M and Lurie M (1993). Control of organic matter by coagulation and floc separation. *Wat. Sci. Tech.* 27 (110), 1-20
- Schneider O.D. and Tobiason J.E., (2000). Preozonation effect on coagulation. Jour. AWWA, 92, (10), 74-87
- Tobiason, J.E., J.K. Edzwald, O.D. Schneider, M.B. Fox, and H.J. Dunn. (1992) Pilot Study of the Effects of Ozone and Peroxone on In-Line Direct Filtration. "Journ. AWWA. 84 (12), 72-84
- Wei, L. and Yong-Mei, L. (2004) Use of ferrate pre-oxidation in enhancing the treatment of NOM-rich lake waters. *Water Science and Technology: Water Supply*, 4(4), 121-128