

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

Хіміко-технологічний факультет

Кафедра технології неорганічних речовин, водоочищення
та загальної хімічної технології

"На правах рукопису"
УДК 628.1+502+661.8

«До захисту допущено»
в/о завідувача кафедри

_____ Толстопалова Н.М.
(підпис) (ініціали, прізвище)
«__» _____ 2018 р.

МАГІСТЕРСЬКА ДИСЕРТАЦІЯ

зі спеціальності 161 Хімічні технології та інженерія
спеціалізації Хімічні технології неорганічних речовин та водоочищення
на тему: Коагулянт з вторинної сировини для очищення води від гумінових речовин

Виконав студент групи ХН – 61м Душко Анастасія Юріївна _____
(підпис)

Науковий керівник: доц. Косогіна І.В. _____
(підпис)

Рецензент: ст. наук. співроб., канд. техн. наук.

Кулішенко О.Є. _____
(підпис)

Засвідчую, що у цій магістерській дисертації немає запозичень з праць інших авторів без відповідних посилань.

Студент _____
(підпис)

Київ – 2018

Національний технічний університет України
“Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського”
Факультет хіміко-технологічний
Кафедра технології неорганічних речовин, водоочищення та загальної
хімічної технології

Освітній ступінь магістр

Спеціальність 161 Хімічні технології та інженерія

(шифр і назва)

Спеціалізація Хімічні технології неорганічних речовин та водоочищення

(назва)

ЗАТВЕРДЖУЮ

В/о завідувача кафедри

Толстопалова Н.М. _____

(прізвище ініціали) (підпис)

“ ____ ” _____ 2018 р.

З А В Д А Н Н Я
НА МАГІСТЕРСЬКУ ДИСЕРТАЦІЮ

Душко Анастасії Юріївни _____

(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема дисертації Коагулянт з вторинної сировини для очищення води від гумінових речовин

Науковий керівник доц. Косогіна І.В затверджені наказом по університету від «23» квітня 2018 р. №1208-С.

2. Строк подання студентом дисертації 20 травня 2018 р.

3. Об'єкт дослідження: процеси сульфатнокислотної переробки глиноземної сировини – «червоний шлам» у комплексний коагулянт.

4. Предмет дослідження механізм і закономірності перебігу процесу очистки природних і модельних вод отриманими зразками коагулянту.

5. Перелік питань, які потрібно розробити: закономірності перебігу процесу очищення води від гумінових речовин, дослідження залежності складу коагулянту від залишкових йонів заліза та алюмінію та порівняння його ефективності з промисловим аналогом.

6. Перелік ілюстративного матеріалу – презентація: предмет і об'єкт дослідження, основні методики, результати експерименту та їх математична обробка, висновки.

7. Перелік публікацій: планується 1 стаття в науковий журнал

8. Дата видачі завдання 01 лютого 2018 р.

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів виконання магістерської дисертації	Строк виконання етапів роботи	Примітка
	Аналіз літературних джерел	01.09.17-30.04.18	
	Відпрацювання методик синтезу	01.02.18-25.03.18	
	Отримання лабораторних серій зразків	01.03.18-30.03.18	
	Перевірка ефективності роботи зразків на модельній воді та	1.04.18-15.04.18	
	Перевірка ефективності роботи зразків на природній воді	15.04.18-30.04.18	
	Рентгено-фазові дослідження	15.04.18-29.04.18	
	Обробка результатів досліджень	01.05.18-15.05.18	
	Оформлення магістерської дисертації	01.09.17-20.05.18	
	Підготовка презентації дисертації	21.05.18-22.05.18	

Студент

(підпис)

Душко А.Ю.

(прізвище та ініціали)

Науковий керівник роботи

(підпис)

доц. Косогіна І.В

(прізвище та ініціали)

РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка: 82 с., 10 рис., 13 табл., 115 посилання, 2 додатки

Об'єкт дослідження – комплексний коагулянт з заданим складом та властивостями, а також модельна та природна вода з вмістом гумусових речовин.

Предмет дослідження – вплив і взаємозв'язок характеристик комплексного коагулянту на його фізико-хімічні властивості.

Задачі дослідження – встановити закономірності перебігу процесу очищення води від гумінових речовин, дослідити залежності складу коагулянту від залишкових іонів заліза та алюмінію та порівняти його ефективність з промисловим аналогом.

Метою даної роботи є одержання комплексного коагулянту сталого складу активацією сульфатною кислотою «червоного шламу» та дослідження його властивостей при статичній та динамічній коагуляції на модельній та природній воді.

Новизна роботи – запропоновано і теоретично обґрунтовано умови простого та економічного синтезу комплексного коагулянту з заданою концентрацією компонентів, а саме сульфатів металів, що містяться у складі «червоного шламу», що ефективно видаляє гумінові речовини з води.

КОАГУЛЯЦІЯ, КОМПЛЕКСНИЙ КОАГУЛЯНТ, ГУМІНОВІ РЕЧОВИНИ, КОЛОЇДНІ РЕЧОВИНИ, «ЧЕРВОНІЙ ШЛАМ», КИСЛОТНА АКТИВАЦІЯ

ABSTRACT

Explanatory note: 82 p., 10 fig., 13 tab., 115 references, 2 ap.

The object of research – a complex coagulant with a given speciation and properties, and real and model samples of water containing humic substances.

The subject of research – the influence and relation of the characteristics of the complex coagulant on its physical and chemical properties.

The research objectives are to determine the regularities of the process of water purification from humic substances, to investigate the dependence of the composition of the coagulant on the residual iron and aluminum ions and to compare its efficiency with the industrial analogue.

Purpose of study – obtaining a compositional sustainable coagulant speciation by activating sulfate acid "red slurry" and researching its properties in static and dynamic condition using model water and nature water.

The novelty of the work – first proposed and theoretically grounded The conditions of simple and economical synthesis of a complex coagulant with a given speciation specifically metal sulfates, contained in the composition of a "red mud" that effectively removes humic substances from water.

COAGULATION, COMPLEX COAGULANT, HUMIC SUBSTANCES,
COLLOIDS, "RED MUD", ACID ACTIVATION

РЕФЕРАТ

Пояснительная записка: 82 с., 10 рис., 13 табл., 115 ссылки, 2 прилож.

Объект исследования - комплексный коагулянт с заданным составом и свойствами, а также модельная и природная вода с содержанием гуминовых веществ.

Предмет исследования - влияние и взаимосвязь характеристик комплексного коагулянта на его физико-химические свойства.

Задачи исследования - установить закономерности протекания процесса очистки воды от гуминовых веществ, исследовать зависимости состава коагулянта от остаточных ионов железа и алюминия и сравнить его эффективность с промышленным аналогом.

Целью данной работы является получение комплексного коагулянта устойчивого состава активацией сульфатной кислотой «красного шлама» и исследование его свойств при статической и динамической коагуляции на модельной и природной воде.

Новизна работы - предложены и теоретически обоснованы условия простого и экономического синтеза комплексного коагулянта с заданной концентрацией компонентов, а именно сульфатов металлов, содержащихся в составе «красного шлама», эффективно удаляющих гумусовые вещества из воды.

КОАГУЛЯЦИЯ, КОМПЛЕКСНЫЙ КОАГУЛЯНТ, ГУМУСОВЫЕ ВЕЩЕСТВА, КОЛЛОИДНЫЕ ВЕЩЕСТВА, «КРАСНЫЙ ШЛАМ», КИСЛОТНАЯ АКТИВАЦИЯ

ЗМІСТ

Стор.

Перелік умовних позначень, символів, скорочень і термінів	9
ВСТУП.....	10
1 СУЧАСНИЙ СТАН ПРОБЛЕМИ ОЧИЩЕННЯ ВОДИ ВІД ГУМІНОВИХ РЕЧОВИН.....	12
1.1 Особливості коагуляційного очищення природних вод	12
1.1.1 Використання коагулянтів на основі алюмінію та заліза	12
1.1.2 Проблеми, що пов'язані з процесом коагуляції	18
1.2 Характеристика та особливості застосування вторинної сировини для отримання реагентів водоочищення	20
1.1.3 Видалення природних органічних речовин з води коагулюванням.....	26
2 ОБЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ	33
2.1 Природні органічні речовини у воді поверхневих джерел	33
2.2 Методика одержання коагулянту на основі вторинної сировини	38
2.3 Методики перевірки ефективності застосування отриманих реагентів.....	41
3 РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ	44
3.1 Встановлення складу та властивостей одержаного коагулянту	44
3.2 Специфіка застосування одержаного коагулянту на модельній та поверхневій воді.....	47
3.2.1 Результати дослідження на модельній воді	47
3.2.2 Результати досліджень на дніпровській воді в статичних умовах	52
3.2.3 Результати досліджень на дніпровській воді в динамічних умовах.....	56
ВИСНОВКИ	62
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	64

ДОДАТОК А	77
ДОДАТОК Б.....	82

Перелік умовних позначень, символів, скорочень і термінів

ВОС – водоочисні споруди;

ДнВП – дніпровський водопровід;

ПОХА – поліоксихлориди алюмінію;

ПОСА – поліоксисульфати алюмінію;

ПХСА – поліхлорсульфати алюмінію;

ПАТ – публічне акціонерне товариство;

АКК – активна кремнієва кислота;

NTU – Nephelometric Turbidity Unit – нефелометрична одиниця мутності;

ЗОВ – загальний органічний вуглець;

ТВП – тверді побутові відходи;

ТГМ – тригалогенметани;

ГОК – галогеноцтові кислоти;

ЕДТА – етилендіамінтетраоцтова кислота;

ПОР – природні органічні речовини;

SUVA – specific ultraviolet absorbance (показник ароматичності ПОР);

ППЗ – побічні продукти знезараження;

ВПЗ – вторинний продукт знезараження;

БДОВ – біологічно доступний органічний вуглець;

АОВ – асимільований органічний вуглець;

UV₂₅₄ – ultraviolet absorbance (абсорбція за довжини хвилі $\lambda = 254$ нм);

ФК – фульвокислоти;

ГК – гумінові кислоти;

ЧШ – червоний шлам;

ГДК – гранично допустима концентрація;

Клм – каламутність;

Клр – кольоровість;

ВСТУП

Проблема якості води є однією з центральних у водопостачанні. Технологія водоочищення зазвичай представляє собою комбінацію декількох процесів: фізичних, хімічних та біологічних. Вона забезпечує послідовне видалення з води колоїдних і деяких розчинних неорганічних та органічних домішок.

Необхідність розширення асортименту реагентів для коагуляційної очистки природних і стічних вод вже давно вже не викликає сумнівів. Тенденції розвитку виробництва неорганічних коагулянтів відображаються в оглядах, що періодично з'являються з аналізом сучасного стану та обґрунтування потреб у широкому спектрі коагулянтів, які ефективно працюють у великому діапазоні температур, рН та інших умовах.

Існуючі водоочисні споруди (ВОС) Дніпровського водопроводу м. Києва (ДнВП) зорієнтовані на видалення тих органічних сполук, що визначають кольоровість води. Традиційна технологія водоочищення включає коагулювання солями алюмінію та флокулянтами, знезараження та окислення хлором, прояснення відстоюванням та фільтруванням. На останньому етапі епізодично застосовують озонування. При цьому зниження каламутності води становить (40-90)%, кольоровості – (30-60)%. У воді зберігається залишкова перманганатна окиснюваність, показник якої перевищує нормативну величину – 5 мг/дм³.

Процеси, що застосовуються для підготовки питної води та очищення стічних вод, вимагають застосування стадії осадження, що потребує використання коагулянту. Комплексний коагулянт на основі відходів глиноземних виробництв, завдяки наявності у своєму складі сполук заліза, алюмінію, титану та ін. забезпечує максимальне вилучення колоїдних речовин з води при менших оптимальних дозах, а також впливає на вміст гумусових речовин. Крім того так як для його синтезу використовується вторинна сировина, то він являється ще й екологічним продуктом. Однак, використання композиційного коагулянту обмежується складністю визначення точного його складу у зв'язку з різним

складом вихідного відходу «червоний шлам» у різних локаціях і відповідно точного його відтворення у промислових та лабораторних умовах. Отже, актуальність роботи обумовлюється несталим складом композиційного коагулянту, а також способами обробки «червоного шламу» для вилучення максимально можливої концентрації цих компонентів.

Метою даної роботи є одержання композиційного коагулянту сталого складу активацією сульфатною кислотою «червоного шламу» та дослідження його властивостей при статичній та динамічній коагуляції на модельній та природній воді та її вплив на вилучення гумусових речовин.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити такі задачі:

- теоретичне обґрунтування вибору методу синтезу композиційного коагулянту;
- дослідити вплив умов синтезу на фізико-хімічні властивості композиційного коагулянту;
- визначити фізико-хімічні властивості отриманих зразків коагулянту;
- провести пілотні випробування.

Одним з напрямків поліпшення роботи станції є використання комплексного реагенту на природній воді з річки Дніпро, пошук та оптимізація реагентного методу водоочищення, в тому числі для видалення гумінових речовин, що визначає кольоровість та окиснюваність води.

1 СУЧАСНИЙ СТАН ПРОБЛЕМИ ОЧИЩЕННЯ ВОДИ ВІД ГУМІНОВИХ РЕЧОВИН

Процес коагуляції найпоширеніший метод очищення води від грубодисперсних і колоїдних забруднень. Масштаби застосування методу коагуляції збільшилися в останні роки і, судячи з прогнозів, продовжать збільшуватися. Тому актуальним є пошук шляхів до вдосконалення цього методу - підвищення швидкості формування та відділення скоагульованих завислих частинок в осад.

Ранішні дослідження з цієї тематики допомогли з'ясувати вплив рН середовища на структурні особливості коагулянтів, підібрати умови для більш повного прояву інтенсифікуючої дії магнітного та ультразвукового поля, встановити зв'язок між оптимальною дозою коагулянта та катіонообмінною ємністю домішок води, між величиною електрокінетичного потенціалу суспензій та їх здатністю до осадження, ввести в практику очищення води нові флокулянти, удосконалити техніку коагуляційних досліджень[1].

1.1 Особливості коагуляційного очищення природних вод

1.1.1 Використання коагулянтів на основі алюмінію та заліза

Необхідність розширення асортименту реагентів для коагуляційного очищення природних та стічних вод вже давно не викликає сумнівів. Тенденції розвитку виробництва неорганічних коагулянтів відображаються в оглядах, що періодично з'являються з аналізом сучасного стану та обґрунтування потреб у широкому спектрі коагулянтів, ефективно працюючих у великому діапазоні температур, рН та інших умов [2,3].

Для очищення природних вод найбільш ефективними в даний час вважаються наряду з традиційним сульфатом алюмінію, основні солі алюмінію -

гідроксохлориди та гідроксосульфати алюмінію. В даний час випускаються три групи коагулянтів: поліоксихлориди алюмінію ПОХА - $\text{Al}_2(\text{OH})_a\text{Cl}_b$, поліоксисульфати алюмінію ПОСА - $\text{Al}_2(\text{OH})_a(\text{SO}_4)_c$, поліхлорсульфати алюмінію ПХСА - $\text{Al}_2\text{Cl}_b(\text{SO}_4)_c$, де, відповідно, $a + b$, $a + c$ і $b + c$ дорівнює 6, з діапазоном основності від 26 до 89% [4].

До перспективних коагулянтів для очищення як природних, так і стічних вод відносяться солі заліза, а також змішані алюмозалізні коагулянти [5]. Україна має величезну сировинну базу для їх виробництва. Це сульфати заліза - відходи виробництв оксиду титану (IV) ПАТ «Суміхімпром» та шлами Миколаївського глиноземного заводу. Розроблено способи одержання на їх основі сульфатів заліза (III) [6], гідроксосульфатів заліза [7,8], хлоридів заліза [9], алюмозалізних коагулянтів [10,11]. В даний час існують передумови - теоретичні, економічні, екологічні - для всебічного застосування залізовмісних коагулянтів для реагентної обробки природних і стічних вод.

Дослідженню ефективності використання коагулянтів на основі оксидів заліза приділяється і продовжує приділятися багато уваги. Автори робіт [12-14] вивчили залежність ступеня очищення каламутних та кольорових природних вод від концентрації застосовуваного розчину сульфату заліза (III), оскільки рекомендації щодо оптимальної концентрації коагулянту у різних авторів виявилися досить суперечливими - від 1 до 10-12% за безводним продуктом. Не збігалися також результати пробного коагулювання та виробничих показників. Авторами було встановлено, що застосування концентрованих робочих розчинів (10-13% по солі) дозволяє суттєво підвищити ступінь очищення води за такими показниками як відшаровування і кольоровість, а також дає можливість скоротити витрату реагенту. За їх думкою, це явище можна пояснити тим, що в більш концентрованих розчинах коагулянту ступінь гідролізу солі знижується, а утворення гідроксиду заліза повністю відбувається у вихідній воді, що добре впливає на його адсорбційну здатність. Розрахунок ступеня гідролізу [15] показав, що він різко зменшується (у два рази) при збільшенні концентрації від 1 до 48% і в 1,37 рази при збільшенні концентрації розчину з 4,8 до 9,3%. Ці дані

узгоджуються з залежністю величин залишкової кольоровості води та інтенсивності розсіювання від концентрації розчину коагулянту і дозволяють рекомендувати водопровідним станціям робочі розчини заліза (III) не нижче 5%.

Вивчена також ефективність застосування у водопідготовці сульфату заліза (III) та гідрокосульфату заліза з модулем основності (молекулярним співвідношенням $\text{SO}_3:\text{Fe}_2\text{O}_3$), рівним 2,5 [16]. Коагуляція проводилася на модельній системі, що імітує воду р. Десни. Задовільна седиментація обох коагулянтів має місце в інтервалі значень рН 7-9. Зміщення в кислу та лужну області (рН 6 та рН 10, відповідно) призводить до збільшення вмісту залишкового нефільтрованого заліза, що пов'язано зі збільшенням або позитивного, або негативного заряду частинок гідроксиду заліза, що перешкоджає їх агрегації до більш крупних пластівців, а також зі збільшенням в системі розчинних продуктів гідролізу. Спільне використання сульфатів заліза та активної кремнієвої кислоти (АКК) дозволяє поліпшити показники очищення за мутністю і залишковому залізі на 25%. Акцентується увага на великий вплив режиму змішування коагулянту з водою.

З метою теоретичного обґрунтування вищезгаданих результатів цих авторів [17] вивчені електрокінетичні властивості продуктів гідролізу сульфатів заліза (III) та алюмінію в діапазоні рН 6 - 11. Встановлено, що підвищення дози обох типів коагулянтів призводить до зниження позитивної величини дзета-потенціалу часток. Введення зростаючих доз коагулянтів призводить до різкого зниження pH_k системи і зсуву рівноваги гідролізу, при цьому, ймовірно, збільшується кількість розчинних гідроксокомплексів заліза (алюмінію) з меншим зарядом, хемосорбція яких на поверхні часток гідроксидів заліза (алюмінію) призводить до зниження дзета-потенціалу. Зіставлення величин дзета-потенціалу частинок продуктів гідролізу сульфатів заліза та алюмінію показує, що в першому випадку вони нижчі в середньому на 30-50%. Більш низький позитивний заряд частинок гідроксиду заліза в порівнянні з гідроксидом алюмінію зберігається в широкому інтервалі pH_0 (6,3-9,2), що пояснює більш інтенсивне пластівцеутворення і швидку седиментацію коагулянтів при використанні залізовмісних коагулянтів,

виявлених раніше при порівнянні коагуляційної активності сульфатів заліза та алюмінію при очищенні природної води р. Десни [16]. Більш низькі значення дзета-потенціалу частинок монодисперсного оксиду гідроксиду заліза в порівнянні з гідроксидом алюмінію отримані також у роботі [18].

В даний час є інформація, як про позитивний, так і про негативний досвід використання залізовмісних коагулянтів при очищенні природних вод. З безлічі робіт, виконаних методом порівняльних пробних випробувань залізовмісних коагулянтів і сульфату алюмінію, слід виділити досвід і підхід до вибору і застосування коагулянту фірми "Дегремона" (Франція) [19]. Він полягає в принципі: технологія обробки визначається якістю і властивостями вихідної води. Тестування води на здатність до коагуляційно-флокуляційної обробки полягає в пошуку виду і доз найбільш підходящих реагентів (коагулянту і флокулянта), а також оптимальних умов для їх використання (градієнт швидкості, тривалість коагуляції і флокуляції, величина рН). Методика тестування викладена в «Технічному довіднику по воді» компанії «Дегремона». Дозу коагулянту визначають побудовою кривих зміни дзета-потенціалу в залежності від дози. Для вихідної води, яка характеризується, в основному, колоїдною забрудненістю, достатньою є доза коагулянту, що забезпечує зниження дзета-потенціалу до 3-4 мВ. При значній забрудненості води планктоном або органічними забруднювачами доза коагулянту повинна забезпечувати досягнення нульового потенціалу. Оптимальна величина дзета-потенціалу залежить лише від властивостей вихідної води і пріоритетності завдань її обробки. Фірма «Дегремона» має досвід роботи з цілою низкою мінеральних коагулянтів, в тому числі:

- з твердим сульфатом заліза $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ з дозами 10 - 250 г/м³ і з введенням вапна до 50% дози коагулянту;
- рідким хлорсульфатом заліза FeClSO_4 з аналогічними дозами;
- твердим сульфатом заліза (II) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ дозами 5 - 150 г/м³ і з введенням вапна до 30% дози коагулянту;

- твердим сульфатом заліза (II) і хлором з дозою близько 12% від дози коагулянту;
- хлорним залізом $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в твердому або рідкому вигляді дозами 5 - 150 г/м³ і з введенням вапна 50 - 500 г/м³ на кожні 50 - 300 г/м³ комерційного продукту.

В якості підтвердження обґрунтованості та надійності підходів фірми до пошуку оптимального рішення при виборі реагенту і технологічної лінії наводиться приклад зі станцією питної води «PROSPECT» в Сіднеї, джерелом водопостачання якої служить суміш води трьох водосховищ зі стрибками каламутності від 0,5 до 25 од. NTU і кольоровості від 5 до 50° Н в присутності заліза і марганцю. Фірмою рекомендовано двоступенева коагулювання спочатку хлорним залізом, потім катіонним полімером з коригуванням рН шляхом введення вапна.

Відомо про позитивний досвід використання коагулянтів на основі тривалентного заліза для підготовки питної води фірми «Кеміра Кемикалс» (Фінляндія) [20]. Нові реагенти на основі тривалентного заліза, що не містять марганець, марки P1X-322 були випробувані в кількох містах Фінляндії. У Гельсінкі застосування P1X-322 для очищення води оз. Пейяанне з низькими показниками лужності, каламутності і завислих речовин дозволило підвищити на 25% в порівнянні з сульфатом алюмінію видалення органічних речовин і поліпшити роботу освітлювачів і піщаних фільтрів. Випробування цього коагулянту, проведені в Тампере на станції Руско в лабораторних умовах і на пілотній установці флотації, показали його перевагу перед сульфатом алюмінію навіть без коригування рН і фільтрування. Перехід на коагулянти на основі тривалентного заліза дозволив досягти і інші позитивні ефекти, такі як:

- можливість скиду осадів водоочищення в каналізацію, оскільки тривалентне залізо перешкоджає утворенню сульфідів водню в системі каналізації, осідаючи у вигляді сульфідів заліза, а, отже, і утворення корозійної сульфатної кислоти;

- краще зневоднення осадів-коагулятів у зв'язку з їх властивістю легше віддавати воду.

В роботі [21] проведено дослідження коагуляції залізовмісним коагулянтом - хлорним залізом гумінових речовин з поверхневих вод. Досліди проводили на модельних системах, що містять попередньо вилучені з природної води гумінові речовини в різному кількісному і якісному складі при загальному вмісті до 10 мг/дм^3 . Передбачалися стадії інтенсивного перемішування води з реагентом, флокулювання, відстоювання і фільтрування через піщане $0,8\text{-}1,25 \text{ мм}$ завантаження. Визначено оптимальні значення рН ($4,5\text{-}5,5$) і дози коагулянту (2 мг на мг ЗОВ), що забезпечують ефективне видалення фульвокислот. Ці дані повністю узгоджуються з результатами теоретичних досліджень розподілу молекулярної маси органічних речовин за рахунок посиленої коагуляції [22]. В роботі визначені характеристики розподілу молекулярної маси органічних речовин за рахунок зміни дозування коагулянту хлорного заліза і рН. Оптимальною величиною рН є $5,5$, при якій органічні речовини з меншою молекулярною масою видаляються більшою мірою.

Залізовмісні коагулянти привернули увагу практиків і дослідників в разі присутності у питній воді канцерогенних сполук, що утворюються при знезараженні з використанням хлору [23]. У лабораторних умовах було проведено експеримент з обробки модельної води, що містить саліцилову кислоту, сульфатом поліферита (СПФ) і хлорним залізом. Встановлено перевагу хлорного заліза, що забезпечив 98% видалення забруднювача. Визначено, що хлорид заліза утворює з саліциловою кислотою стійкий комплекс, який далі виділяється. Сульфат поліфериту менш ефективний.

Про позитивний досвід застосування залізовмісного коагулянту повідомляється в разі очищення ґрунтових вод [24]. Визначений наступний порядок збільшення ефективності коагулянтів: алюмінат натрію, сульфат заліза (III), сульфат алюмінію, поліхлориди алюмінію.

З метою вирішення проблеми поліпшення якості очищеної води, зумовленої наростаючим забрудненням природних поверхневих вод, вивчається

перспективність використання для реагентної обробки води змішаних коагулянтів. На багатьох водопровідних станціях проводилася порівняльна оцінка середніх і основних солей (гідроксосолей) алюмінію, сульфатів дво- і тривалентного заліза і змішаних алюмозалізних коагулянтів. І, незважаючи на те, що для широкого спектра природних вод найефективнішими коагулянтами визнаний поліоксихлорид алюмінію, все більший інтерес проявляється до отримання та застосування комбінованих реагентів.

Таким чином, освоєння залізовмісного коагулянту - сульфату заліза (III) в технологіях очищення природних і стічних вод є лише питанням часу і обумовлюється рівнем усвідомлення необхідності удосконалення діючих технологій, необхідністю розширення асортименту реагентів (коагулянтів і флокулянтів) і підвищення технологічної дисципліни на всіх стадіях технологічних схем, а також організаційної перебудовою схем виробник - споживач.

1.1.2 Проблеми, що пов'язані з процесом коагуляції

У монографії [1] наводиться розподіл дисперсних систем на три групи: грубодисперсні системи, з розміром частинок більше 0,1 мкм, колоїдні системи - 0,1 мкм - 1 нм, і істинні розчини з частинками розміром менше 1 нм. Видалення з води грубодисперсних домішок, як правило, не створює особливих проблем. Колоїдні частинки складають більшу частину домішок води і обумовлюють її каламутність. Так як природна швидкість їх осадження дуже мала, то при водоочищенні потрібно змінити фізико-хімічні умови таким чином, щоб колоїдні частинки могли коалесцювати між собою з утворенням великих агломератів. Коалесценція не відбувається самотійно, а через наявність сил, що підтримують суспензію в диспергованому стані з надзвичайно високим ступенем стабільності протягом тривалого часу. У природних водах колоїдні частинки завжди мають негативний заряд, отже, при водоочищенні колоїдна суспензія повинна

піддаватися дестабілізації, яка досягається звичайним додаванням хімічних реагентів, що нейтралізують дію сил відштовхування.

Ще однією важливою проблемою є залишковий вміст заліза та алюмінію після процесу коагуляції. В даний час відсутня інформація про яку-небудь токсичну дію іонів заліза, що містяться в питній воді. У роботі [25] відмічене збільшення відносної маси селезінки при інтоксикації залізом. Також є інформація про виникнення захворювань печінки. Більше інформації є про сумісну дію заліза в комбінації з марганцем і ін. металами (свинцем, міддю, цинком). Доросла людина з їжею одержує в добу в середньому 60-110 мг заліза. З організму залізо виділяється головним чином через кишківник. Навіть при концентрації 5-10 мг/дм³ з водою людина не може одержати більше 30 мг заліза. Тому кількість заліза, одержуваного з водою не має якого-небудь фізіологічного значення. Цей факт, як і очевидна обмеженість даних про шкідливість заліза, сприяють тому, що цей показник відносять до органолептичних (що впливає на смак і колір води, наявність в ній осідання і ін.). По органолептичній ознаці концентрація Fe лімітована рівнем 0,2 мг/дм³.

Що стосується алюмінію, використання в якості коагулянту сірчанокислового алюмінію $Al_2(SO_4)_3$ з дозами, меншими за оптимальні, не дозволяє повністю сформуватися пластівцям гідроксиду алюмінію $Al(OH)_3$. Це в свою чергу призводить до вторинного забруднення води, а саме [26]:

- надходження розчинних негідролізованих сполук алюмінію з відстійників на фільтри та подальше їх внесення у питну воду,
- утворення коалесцюючих мікропластівців гідроксиду алюмінію, які не затримуються у відстійниках й на фільтрах і також попадають у питну воду.

Ці ж процеси можуть відбуватися при низьких значеннях лужності і температури вихідної води. При подальшому підвищенні температури у водопроводах і будинкових мережах створюються більш сприятливі умови для гідролізу, тобто завершуються процеси формування пластівців гідроксиду алюмінію, їх агрегації і подальшої седиментації. Внаслідок цього навіть у разі

отримання на виході з водоочисних споруд стандартної каламутності води ($< 0,5 \text{ мг/дм}^3$), результуюча її каламутність в розподільчій системі може сягати 2 мг/дм^3 [26, 27].

Дані авторів [28] свідчать, що до 40-50 % алюмінію, який всмоктується дванадцятипалою кишкою й шлунком і зв'язується білками, затримується в організмі на термін до 300 діб. При концентрації алюмінію у воді $0,5\text{-}10 \text{ мг/дм}^3$ в 7 разів зростає кількість захворювань крові і кровотворних органів, в 4 рази - сечостатеви́х органів і в 2 рази – хвороб шкіри. Було показано, що велика кількість вільного алюмінію в їжі вкрай несприятливо діють на людей з розладом обміну речовин.

Збільшення концентрацій алюмінію в озерних і річкових водах є характерним для регіонів, схильних до дії кислотних дощів. Встановлено, що саме підвищення $[\text{Al}^{3+}]$, а не $[\text{H}^+]$, призводить до загибелі риб, земноводних і молюсків у водоймах, зрошуваних такими дощами [29]. Вода в них збагачується алюмінієм за рахунок розчинення природних малорозчинних алюмосилікатних порід. Головне ж надходження іонів Al у питну воду відбувається на водоочисних станціях.

1.2 Характеристика та особливості застосування вторинної сировини для отримання реагентів водоочищення

В останні роки у зв'язку з утворенням і накопиченням значної кількості промислових відходів і необхідністю вирішення екологічних проблем зростає значення комплексної їхньої утилізації. Серед об'єктів навколишнього середовища, на які здійснюється найбільш інтенсивний негативний вплив підприємствами хімічної та суміжних галузей промисловості, є водні ресурси [30]. В Україні щорічно накопичується близько 12 млн. тонн твердих побутових відходів (ТВП), разом із промисловими відходами – майже 1 млрд тонн. За останні роки їх обсяги склали близько 25 млрд. тонн, що у

перерахунку на одного мешканця - майже 400 тонн. Площа, зайнята під відходами, складає понад 130 тис га, що дорівнює площі Люксембургу [31].

Відходи алюмінієвого виробництва методом Байєра в Україні складають 25-30 млн. т., що становить серйозну екологічну проблему для оточуючого середовища внаслідок їх високої основності та тонкодисперсного розміру часток [32, 33].

Відомо, що сировиною в алюмінієвому виробництві є боксити, які складаються з гіббситу ($\text{Al}_2(\text{OH})_3$), босміту $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$, $\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$ разом з гостітом і гематитом (оксидами заліза), каоліном і невеликими кількостями анатазу TiO_2 . Властивості бокситу та процесу одержання алюмінію з нього залежать від виду родовища та країни. У відповідності до цього склад “червоного шламу”, який утворюється при виробництві алюмінію, змінюється в залежності від типу бокситової руди та особливостей технології її переробки [33,34]. Тому для кожного конкретного родовища та виробництва алюмінію необхідно дослідити й обґрунтувати особливості переробки відходів у вигляді “червоного шламу” в корисні продукти.

Внаслідок того, що в процесі виробництва алюмінію за методом Байєра використовують значну кількість основи, “червоний шлам”, який утворюється, незважаючи на промивання, є сильноосновним та надзвичайно корозійно активним [35]. Відомо, що тонкодиспергований “червоний шлам” має середній розмір частинок $<10\text{ }\mu\text{m}$, що обумовлює труднощі при осадженні та необхідність використання багатьох органічних і неорганічних реагентів для інтенсифікації процесу осадження. Середня величина значення рН “червоного шламу” складає 10-13 [36]. Питома поверхня шламу по БЕТ знаходиться в межах 7,3-34,5 $\text{m}^2/\text{г}$ [37]. Ця величина поверхні може бути суттєво підвищена шляхом використання різних методів активації шламу [35]. Частки червоного шламу мають значний негативний заряд підвищеної основності внаслідок іонізації гідроксильних груп на його поверхні [38].

Висока основність й великі об’єми “червоного шламу” являють значну загрозу для оточуючого середовища, яка є інтернаціональною проблемою на

теперішній час. Кожен рік в світі утворюються майже 80-120 мільйонів тон шламів щорічно або 0,8-2,5 т на кожен тону алюмінію [39-40]. Їх небезпечність для оточуючого середовища стала значною глобальною екологічною проблемою, що потребує подальшого детального їх дослідження.

“Червоний шлам” має перспективи ефективного використання в технологіях водоочищення для вилучення токсичних важких металів, неорганічних аніонів, металоїдних іонів, також як і для органічних речовин, таких як барвники, фенольні сполуки, бактерії. Головною перевагою “червоного шламу” є його різносторонність при застосуванні, що може бути досягнуто шляхом різних підходів до переробки або активації первинного свіжого шламу. Активацію свіжого шламу застосовують для оптимізації його здатності для вилучення різноманітних забруднювачів і мінімізації шкідливого впливу на оточуюче середовище.

Кількість накопиченого “червоного шламу” в Україні, його екологічна небезпечність і можливість утилізації в ефективні продукти для очищення води в залежності від технології активації й обумовлює актуальність подальшого розвитку досліджень в напрямку, який пропонується.

Комплексний підхід до переробки вторинної сировини дозволить витягати й використовувати цінні і дефіцитні для України кольорові метали й забезпечувати підвищення екологічної безпеки територіальних комплексів і відповідних технологій.

1.3 Основні методи отримання альтернативних реагентів водоочищення

Первинний «червоний шлам» необхідно активувати для оптимізації його здатності видаляти забруднювачі води та мінімізувати шкідливий вплив на оточуюче середовище. Найголовнішими методами активації є нейтралізація, теплова активація або комбінація декількох методів. Фізико-хімічні властивості активованого шламу суттєво відрізняються від таких, що притаманні первинному неактивованому продукту.

Найбільш розповсюдженим методом активації «червоного шламу» є його нейтралізація, яка може бути здійснена шляхом промивання воднем, обробкою морською водою, нейтралізацією кислотою або кислими відходами, діоксидом вуглецю [41,42]. Аналіз світової літератури з питання нейтралізації “червоного шламу” і подальшої утилізації продуктів нейтралізації показує різні підходи до названого питання, які мають іноді суперечливий характер. Так, в роботі [33] відзначено, що обробка “червоного шламу” кислотою призводить до збільшення питомої поверхні твердого продукту з $14,2 \text{ м}^2/\text{г}$ до $20,7 \text{ м}^2/\text{г}$ внаслідок ерозії поверхні та руйнування обробленого шламу. Нові каверни та зміна поверхні обумовлені розчиненням кальцію та інших кислотно-розчинних солей [33, 43]. Згідно роботи [42] нейтралізація “червоного шламу” при $\text{pH} \sim 8$ є найвигіднішою внаслідок того, що хімічно адсорбовані іони натрію вимиваються, основний буфер на ємність мінералів нейтралізується в той час, як токсичні метали є нерозчинними при цьому значенні pH .

Більш обґрунтованим є дослідження впливу величини pH на характеристики нейтралізованого продукту в роботі [44]. Встановлено, що величина питомої поверхні по БЕТ і загальний об’єм пор збільшується після кислотної активації. Так, максимальна величина адсорбції фосфатів була досягнута при початковому значенні $\text{pH} 4,19$. В роботі [45] показано, що обробка кислотою “червоного шламу” призводить до вимивання в розчин натрію та алюмінію. Розчинення цих мінералів збільшує доступні для адсорбції центри оксидів заліза та алюмінію. Але застосування концентрованих кислот має негативний вплив на сорбцію неорганічних активних центрів. Таким чином, значення величини pH при активації «червоного шламу» кислотою є надзвичайно важливою характеристикою, яка обумовлює властивості одержання кінцевого матеріалу, зокрема такі, як поверхневий заряд і розмір часток.

В роботі [46] були одержані значення ξ -потенціалу та середнього діаметру частинок активованого «червоного шламу» в залежності від величини pH нейтралізації. Було встановлено, що ξ -потенціал зростає до $\text{pH} \sim 4$ і далі знижується при подальшому збільшенні pH . Величина ξ -потенціалу стає

негативною, а значення рН 6,6 відповідає точці нульового заряду «червоного шламу». Максимальна величина негативного ξ -потенціалу складає -48 mV, а позитивного +41,8 mV. Середній діаметр часток становить 65-150 nm при рН 3,96 і при рН>9.

При рН 1,15 та 7,48 середній діаметр частинок дорівнює 1660 і 1080 nm, відповідно. Це свідчить про диспергування та агломерацію частинок шламу при певних значеннях рН. Таким чином, поверхневі характеристики частинок шламу (ξ -потенціал) в значній мірі залежать від величини рН, а це, в свою чергу, зумовлює ефективність їх використання в якості сорбентів при вилученні неорганічних і органічних іонів з води, що і було визначено в роботах [42-45].

Іншим розповсюдженим методом активації «червоного» шламу є його теплова обробка, яку здійснюють при різних температурах (від 200 °С до 1000 °С). Теплова обробка знижує питому поверхню червоного шламу при 700 °С, але адсорбційна здатність відносно фосфатів збільшується в порівнянні з вихідним матеріалом [33]. Теплова активація «червоного» шламу призвела до підвищення ефективності вилучення одержаним сорбентом іонів свинцю, хрому, кадмію, цинку. Процес активації здійснювали при температурі 500 °С з використанням попередньої обробки шламу пероксидом водню [47] або шляхом обробки CO₂ [48]. Порівняння оброблених і необроблених зразків шламу показало, що термічно оброблений зразок проявляє високу сорбційну ємність по відношенню до Ni(II) в широкому діапазоні експериментальних умов [49].

Перспективним напрямком є комбіновані методи активації червоного шламу, які призводять до суттєвих змін величини питомої поверхні активованих зразків. Так шляхом застосування послідовної нейтралізації, осадження гідроксидом амонію було одержано сорбент з питомою поверхнею 249 м²/г. Комбінація реагентної активації з тепловою при температурі 500°С дозволила одержати зразки з питомою поверхнею 130 м²/г [49]. На наш погляд, інтерес являють дослідження по тепловій активації для одержання органо-мінеральних сорбентів на основі червоного шламу. Цей напрямок інтенсивно розвивається в останні роки й націлений на одержання композитних матеріалів на основі червоного шламу та

модифікаторів для його карбонізації. Так, в роботі [50] карбонові відкладення на поверхні частинок червоного шламу були одержані шляхом нагріву його в атмосфері метану. Після такої обробки питома поверхня збільшилась від 12,4 м²/г до 98,1 м²/г, температура нагріву 500-600 °С. Крекінг метану призводив до утворення карбонових відкладень на поверхні частинок шламу. Одержані матеріали мали магнітні властивості.

Для одержання композитного карбонізованого сорбенту з червоного шламу також запропоновано використовувати процес гідротермальної карбонізації з модифікатором сахарозою [51]. Гідротермальна конверсія також була застосована для одержання ефективного сорбенту для вилучення барвників з води [52].

Перспективним напрямком використання рідких продуктів активації є одержання коагулянтів різного складу в залежності від технологічних умов активації. Можна очікувати, що завдяки великому вмісту заліза та алюмінію в червоному шламі можна варіювати складом композиційного залізо-алюмінієвого коагулянту шляхом зміни типу, складу, температури та часу дії активуючої кислоти. У відповідності до [53] стандартний процес активації з одержанням коагулянту включає частково розчинення червоного шламу розведеною сірчаною кислотою (30% масових), відокремлення рідкої фази та нейтралізацію кислого червоного шламу (з рН 0) та основного (до рН 8). Такий коагулянт добре вилучає з води важкі метали та каламутність із стічних вод. Підвищення ефективності видалення йонів Cu^{2+} з розчинів метал – ЕДТА обумовлене, як показано в [54], присутністю ЕДТА. Показано, що активований червоний шлам був кращий ніж хлорид заліза та полі алюміній хлорид щодо вартості та об'єму твердих відходів обробки.

В роботі [55] пропонується здійснювати одержання коагулянту в твердому та рідкому вигляді при наступних оптимальних умовах: обробка пульпи червоного шламу (20 % вагових) сульфатною кислотою в кількості 1765 кг H_2SO_4 на 1 тону шламу та 469 кг NaCl на тону при 110 °С протягом 2 годин. Ступінь екстракції Fe і Al при цьому складала 75% та 74% відповідно. Після випаровування води був одержаний твердий коагулянт в кількостях 222 кг Fe/т та 78,9 кг Al/т. Склад

твердого коагулянту був головним чином наступним: $\text{NaH}(\text{SO}_4)_2$; NaHSO_4 та $\text{Al}_2\text{Cl}_3(\text{OH})_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. За порівнянням ступеню вилучення фосфору одержаний твердий коагулянт подібний комерційним коагулянтам (алюміній, залізо сульфат, хлорид заліза).

Таким чином, стислий аналіз літературних даних щодо систематичних досліджень проблеми червоного шламу дозволяє зробити висновок, що здатність продуктів активації шламу до сорбції неорганічних і органічних аніонів і катіонів в значній мірі залежить від хімічних і фізичних характеристик поверхні твердого залишку активації. Саме метод активації вихідного червоного шламу зумовлює його специфічні властивості. На сьогоднішній день систематичні дослідження по встановленню впливу різних умов активації червоного шламу на цілеспрямоване регулювання функціонального призначення одержаних матеріалів для потреб очищення природних і стічних вод в літературі практично відсутні, що потребує подальшого розвитку цього напрямку.

1.1.3 Видалення природних органічних речовин з води коагулюванням

Останнім часом все більше уваги приділяється повноті видалення з води не тільки каламутності і кольоровості, але і ПОР [56, 57, 58-62], які є ключовими прекурсорами утворення побічних продуктів при хлоруванні [63, 64]. Вони перешкоджають видаленню інших забруднень, служать джерелом отруєння мембран, вносять свій внесок у корозію і є субстратом для бактеріального росту в розподільчих системах [65].

Незважаючи на те, що ПОР найкраще видаляються мембранним фільтруванням і адсорбцією, ці методи залишаються досить витратними для використання на централізованих станціях водопідготовки і звичайно вимагають попередньої підготовки [66-68]. Тому перевага віддається методам коагулювання–флокуляції з подальшим осадженням [56, 58, 69].

Оптимальними умовами для процесу коагулювання ПОР є кисле середовище між ізоелектричною точкою коагулянту і ПОР. Ця величина для солей заліза дорівнює 4,5–5,5, а для солей алюмінію показник рН лежить в межах 5-6 [56, 70].

Основними механізмами коагулювання ПОР є [54]:

- 1) нейтралізація заряду колоїдних частинок;
- 2) комплексоутворення ПОР при взаємодії з металом коагулянту (Al або Fe), що призводить до безпосереднього осадження твердої фази Me-ПОР;
- 3) комплексоутворення ПОР з розчинними групами коагулянту, що призводить до адсорбції цих комплексів на осаджених твердих частинках $\text{Me}(\text{OH})_3$;
- 4) безпосередньо адсорбція ПОР на поверхні осаджених твердих частинок $\text{Me}(\text{OH})_3$.

Крім того, природні органічні речовини можуть покривати неорганічні дисперсні частинки, змінюючи їх тип коагулювання [71-73].

Солі алюмінію і заліза широко використовуються як коагулянти. Принцип їх дії, як правило, пояснюється двома різними механізмами: нейтралізація заряду негативно заряджених колоїдів катіонними продуктами гідролізу і включення домішок у аморфний осад гідроксиду. Дія цих механізмів залежить від таких факторів як рН і доза коагулянту [74, 75].

У роботі [76] спростовано твердження про те, що ефективність коагулювання залежить тільки від якості сирової води. Дослідження продемонструвало важливість характеристики як коагулянту, так і водного джерела.

При оцінюванні ефективності видалення ПОР у процесі коагулювання необхідно обов'язково враховувати той факт, що їх склад надзвичайно різноманітний і може змінюватися залежно від місця розташування водозабору і сезону року. Гідрофільна фракція ПОР містить головним чином аліфатичний вуглець і азотовмісні сполуки, такі як карбоксильні кислоти, вуглеводні і протеїни. Гідрофобна фракція складається в основному з гумінових і фульвокислот і збагачена ароматичним вуглецем, фенольними структурами і

сполученими подвійними зв'язками [53,77-79]. Виходячи з різного складу ПОР, можна очікувати і різну ефективність їх видалення у процесах коагулювання.

Різні фракції ПОР мають неоднакові властивості відносно їх здатності видалятися коагулюванням. Гідрофобні фракції ПОР з високою молекулярною масою видаляються ефективно, а низькомолекулярні гідрофільні фракції видаляються погано і переважно залишаються у воді. Крім того, видалення ПОР з різних фракцій потребує неоднакової кількості коагулянту. Також ПОР проявляють різну реакційну здатність при взаємодії з хлором, озоном та при утворенні різних побічних продуктів.

У [56, 80] досліджено, як фракції ПОР впливають на ефективність коагулювання. Виявлено, що гідрофільна неадсорбована фракція видаляється в меншій мірі при звичайному коагулюванні завдяки незначній густині заряду. Результати показують, що просте фракціонування може забезпечити швидкий і ефективний спосіб для поліпшення протікання коагулювання [2].

У роботах [81, 82] показано, що на ступінь видалення ПОР і умови зростання пластівців більше впливає гідрофобність органічних речовин, ніж вибір коагулянту. Збільшення частки гідрофобної фракції органічних речовин призводить до уповільнення агрегації пластівців для обох коагулянтів і кращого видалення ПОР при використанні сульфату алюмінію в контрольованому діапазоні значень рН.

У роботі [78] показано, що величина SUVA для дніпровської води в районі водозабору Дніпровської водопровідної станції протягом року знаходиться в межах 3,0-3,5 дм³/м•мг, тобто містить суміш речовин гумусового і негумусового характеру. При цьому ступінь видалення ПОР за величиною SUVA коливається в межах від 23,0 до 41,1%. Таким чином, ступінь видалення ПОР у процесах коагулювання дніпровської води є відносно невеликим, що може зумовити утворення токсичних продуктів знезараження на заключній стадії підготовки води.

Традиційно сформований підхід до коагуляційної підготовки води націлений переважно на видалення каламутності і кольоровості води, і раціональну дозу

коагулянту визначають за зміною цих параметрів. Проте дослідження останніх років показали, що оптимізацію процесу коагуляційного очищення води необхідно проводити за ступенем видалення розчинених органічних речовин, щоб запобігти небажаним наслідкам на наступних стадіях очищення та транспортування води [56, 57, 69].

Такий підхід в літературі був названий «посиленим коагулюванням» (enhanced coagulation). Дозу коагулянту, необхідну для здійснення «поширеного коагулювання», визначають як дозу, за якої послідовне додавання коагулянту з кроком 10 мг/дм^3 призводить до певного зниження вмісту ПОР. Рациональною дозою буде та, за якої останні 10 мг/дм^3 призводять до зниження концентрації ПОР менше, ніж на $0,3 \text{ мг/дм}^3$ при оптимальній величині рН, яку визначають у іншому експерименті [56, 58, 60, 83]. Оптимум співвідношення рН/доза коагулянту з максимального видалення ЗОВ визначається, як оптимізована «поширена» обробка води.

Природно, що доза при «поширеному» коагулюванні є більшою, ніж доза при так званому «базовому» або стандартному коагулюванні [58]. Однак збільшення дози коагулянту для підвищення ефективності видалення ПОР є недоцільним як з екологічної, так і з економічної точок зору. Тому більш доцільно використовувати для підвищення ефективності процесу коагулювання інші методи.

У роботі [84] показано, що за оптимальних умов поліпшеного коагулювання видалення каламутності і ЗОВ становить 97% і 45% відповідно при дозі алюмінієвого коагулянту 5 мг Al/дм^3 .

У [85] вивчено ефективність видалення прекурсорів утворення побічних продуктів знезараження методом поліпшеного коагулювання. Зроблено висновок, що ефективність видалення ПОР залежить від типу коагулянту, його дози і рН коагулювання. Величина рН коагулювання – це визначальний фактор максимального видалення ПОР і видалення прекурсорів ППЗ. Найважливішим чинником при виборі типу коагулянту є лужність початкової води.

У [86, 87] порівнюється ефективність дії сульфату алюмінію і заліза для видалення ПОР при коагулюванні/флотації у Фінляндії. Приблизно 95%

органічних речовин, що мають високу молярну масу, видаляється обома коагулянтами. Найбільша різниця між дією коагулянтів спостерігається при видаленні речовин з молярними масами 1000-4000 г/моль. Ці речовини видаляються на 25% ефективніше залізним коагулянтом, ніж алюмінієвим. Однак, каламутність води зменшується більшою мірою при використанні сульфату алюмінію, особливо в зимовий період.

У роботі [88] показано, що оптимізація процесу поліпшеного коагулювання може підвищити ступінь видалення ЗОВ, прекурсорів ППЗ і каламутності порівняно з традиційним коагулюванням.

Запропоновано декілька підходів для досягнення оптимізованого коагулювання при очищенні води, яка характеризується високою лужністю [61]. Першим з них є коагулювання при робочих значеннях рН, коли використовуються коагулянти FeCl_3 (рН ~ 5) і AlCl_3 (рН $\sim 5,8$). За таких умов ПОР видаляються вдвічі більше, ніж за відсутності контролю рН. Другий підхід здійснювали шляхом оптимізації вибору коагулянту на основі характеристик вихідної води. З цією метою було розроблено композитний поліалюмінійхлоридний коагулянт, який дозволяв на 30 % збільшити видалення ПОР, а також був ефективним для зменшення каламутності. Третій підхід характеризується поєднанням посиленого пом'якшення із добавлянням коагулянту.

Проведено коагуляційні експерименти у діапазоні рН від 3 до 7 з метою видалення ПОР із чотирьох джерел водопостачання у Австралії, оскільки ці води характеризуються наявністю органічних речовин, стійких до дії коагулянтів [60]. Найбільше видалення ПОР спостерігається при поєднанні високої дози алюмінієвого коагулянту та контролюванні величини рН (рН ~ 5). Однак оптимальне видалення ПОР при такому значенні рН призводить до того, що концентрація залишкового алюмінію перевищує граничну величину $0,2 \text{ мг/дм}^3$. За допомогою аналізу з розподілу молекулярних мас встановлено, що коагулюванням солями алюмінію видаляються переважно високомолекулярні сполуки, тоді як у обробленій воді залишаються низькомолекулярні (близько 500–700 Да).

Дослідження складу води до та після обробки показують, що полісахариди і їх похідні є стійкими до видалення солями алюмінію при коагулюванні.

Розглянуто ситуацію, коли концентрацію ПОР у вихідній воді подано у вигляді гідрофільного/гідрофобного співвідношення [89]. У разі коагулювання без попереднього хлорування гідрофільне/гідрофобне співвідношення може збільшуватися. У разі попереднього хлорування з подальшим коагулюванням це співвідношення може значно збільшитись порівняно з тільки коагулюванням. При проведенні посиленого коагулювання гідрофільне/гідрофобне співвідношення значно зменшується порівняно з випадком тільки коагулювання, а також у випадку попереднього хлорування з подальшим коагулюванням.

У роботі [90] оцінювання якості необробленої та очищеної вод проведено із врахуванням гідрофобно-гідрофільного балансу органічних речовин. Показано, що влітку, коли лужність нижча, посилене коагулювання можна провести введенням 30 мг/дм^3 сульфату алюмінію при рН 6 без надмірних добавок кислоти і досягнути задовільного зменшення каламутності і ППЗ. Протягом решти року високі величини лужності призводять до зниження показників видалення ПОР, ТГМ та ГОК порівняно з літніми величинами. Відмічено, що трансфільна фракція ПОР є основним джерелом формування ППЗ і при коагулюванні видаляється першою.

Відомо [91], що природна каламутність води забезпечує наявність місць зародкоутворення для розвитку пластівців. Для води з низькою мутністю необхідні ядра флокул можуть виникати при додаванні вапна, яке використовується для корекції рН та лужності.

Покращене коагулювання з подальшим використанням флотації повітрям і процесів фільтрування може бути гарною альтернативою для видалення ПОР, особливо коли їх рівень занадто високий для застосування прямого та контактного коагулювання, і де потрібно видаляти водорості. Застосування флотації повітрям потребує проведення якісного коагулювання, так як бульбашки повітря можуть прикріплюватися до частинок пластівців. У [92] виявлено, що цей процес був відносно нечутливим до вибору коагулянту.

У [58] показано, що використання поліпшеного коагулювання замість традиційного, дозволяє збільшити видалення ЗОВ на 29-43%. Оптимізація коагулювання дозволяє збільшити видалення БДОВ з 30% до 38%. При низьких значеннях рН залізний коагулянт видаляє ЗОВ краще, ніж алюмінієвий або поліалюмінійхлоридний. При цьому коагулювання не впливає на вміст АОВ, ймовірно, тому що фракції АОВ складаються переважно з низькомолекулярних негумусових речовин, які не видаляються коагулюванням.

При використанні коагулювання/флокулювання з подальшою флотацією органічні речовини з молярною масою > 5000 г/моль видаляються повністю, з масою 4000-5000 г/моль – на 90%. Речовини з середньою молярною масою (< 4000 г/моль) видаляються на 60%, а з низькою – тільки на 20% [86, 87].

Проведення оптимізованого коагулювання для видалення органічних речовин з джерела водопостачання [93] дозволяє скоротити використання алюмінієвого коагулянту на 58 % і вапна на 88 %, що призводить до зниження вартості водоочищення на 60 відсотків.

2 ОБЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1 Природні органічні речовини у воді поверхневих джерел

Природні органічні речовини (ПОР) у воді поверхневих джерел водопостачання – це складна гетерогенна суміш органічних сполук, які є продуктами розкладання залишків тваринного та рослинного походження. Вони складаються з гумінових сполук, гідрофільних кислот, протеїнів, ліпідів, карбоксильних кислот, полісахаридів, амінокислот, вуглеводнів [53].

Внесок кожного джерела вуглецю залежить від сезонних коливань складу ПОР, які знаходяться у водному середовищі. Гідрологічні, біохімічні та фізичні процеси, пов'язані з кругообігом вуглецю в природі, можуть змінити хімічний склад і фізичну структуру ПОР [54]. Крім того, зазначено, що останнім часом кількість ПОР у водних джерелах збільшується у всьому світі [55].

Кількість, характеристики та властивості ПОР у воді поверхневих джерел істотно відрізняються залежно від походження та біогеохімічних циклів у навколишньому середовищі [56, 80, 94] (таблиця 2.1).

Як видно з таблиці 2.1, вміст ПОР у дніпровській воді в рази, а іноді і на порядок перевищує величину загального органічного вуглецю в розглянутих регіонах. Це обумовлено формуванням якісного та кількісного складу води в басейні Дніпра в умовах болотистої місцевості, що суттєво збагачує воду гумусовими сполуками з різними фізико-хімічними властивостями [95].

На зміну складу ПОР та їхні характеристики у воді можуть сильно впливати сезонні чинники, пов'язані з таненням снігів, повеннями, дощами та ін. [57]. З'ясування ролі ПОР та їх характеристик в джерелах водопостачання, їхньої реакційної здатності в різних процесах підготовки води є основою для вирішення проблеми одержання біологічно стабільної води.

Таблиця 2.1 – Вміст органічних речовин у джерелах водопостачання різних регіонів світу [95]

Джерело водозабору		ЗОВ, мгС/дм ³
місце розташування	назва	
м. Осло (Норвегія)	Elvaga Lake	4,9
м. Ренн (Франція)	Le Meu River	2,3–3,2
м. Варшава (Польща)	Zegrzyńskie Lake	7,0–17,0
м. Тампере (Фінляндія)	Roine Lake	5,4–5,6
м. Афіни (Греція)	Mornos River	1,0–2,0
м. Барселона (Іспанія)	Llobregat River	4,39–8,98
м. Київ (Україна)	р. Дніпро	8,6–18,8
м. Чернігів (Україна)	р. Десна	4,5–9,6
м. Стамбул (Турція)	Terkos Lake	3,55–5,85
	Buyukcekmece Lake	3,76–6,25
о. Хонсю	Nagara River	0,7–1,3
о. Хоккайдо	Tokoro River	1,9
м. Харбін (Китай)	Songhua River	3,9
м. Макао (Китай)	West River	1,5–1,7
м. Тяньцзинь (Китай)	Luan River	4,25–4,52
м. Сеул (Корея)	Han River	3,11
м. Пусан (Корея)	Nackdong River	2,27
м. Лоуренс (США)	Wakarusa River	5,4
м. Сіетл (США)	South Fork Tolt River	3,3
м.Св. Луїс (США)	Mississippi River	3,1
м. Квебек (Канада)	St. Charles River	1,6–2,2
м. Шарлебур (Канада)	Erables Lake	1,5–1,8
м. Сен-Фуа (Канада)	St. Lawrence River	2,1–2,6
м. Аделаїда (Австралія)	Myponga Reservoir	10,6–12,8
м. Сідней (Австралія)	Woronora River	2,2–3,5

ПОР повинні бути видалені з води з ряду причин, тому що вони [54]:

- погіршують органолептичні показники води (колір, смак, запах);
- реагують з більшістю дезінфектантів, які використовуються при водоочищенні, таким чином погіршуючи їх дезінфікуючу здатність;
- впливають на кількість необхідного дезінфектанту, а також на ефективність і експлуатаційні витрати процесу знезараження;
- утворюють побічні продукти знезараження різних видів;

- впливають на стабільність і видалення неорганічних часток;
- дуже сильно впливають на кількість необхідного коагулянту і регулюють умови коагулювання;
- впливають на процеси корозії;
- впливають на біологічну стабільність і повторний ріст мікроорганізмів у розподільчих системах;
- збільшують рухливість більшості відомих у природі хімічних речовин і утворюють з ними комплексні сполуки;
- забруднюють («отруюють») мембрани.

У [96] встановлено, що наявність ПОР мікробіологічного, тваринного і рослинного походження у воді – це ключовий фактор впливу на більшість, якщо не на всі, процеси водоочищення: [54] окиснення, коагулювання, адсорбцію. Вони обумовлюють появу у воді вторинних продуктів забруднення через неконтрольоване зростання біомаси, яка може відриватися від поверхні, і таким чином забруднювати вже очищену воду [57, 97-100]. Деякі бактерії біомаси патогенні, тобто потенційно небезпечні (наприклад, *Legionella* і *Mycobacterium avium*). Для зменшення цих проблем, кількість ЗОВ у воді, що виходить з системи водоочищення, повинна бути якомога меншою. Вода, у якій за відсутності дезінфектанту не спостерігається повторного бактеріального (біологічного) забруднення, називається біологічно стабільною [54].

Для удосконалення процесів очищення води і дослідження взаємодії ПОР з іншими речовинами, що забруднюють воду, потрібно визначити властивості ПОР конкретного регіону в різні пори року та з'ясувати їх роль у процесах водоочищення [54].

Зазвичай параметри, що контролюються в процесах підготовки води – ХСК, рН, каламутність, кольоровість не дають інформації про характер ПОР та їх роль у процесах підготовки води. Останнім часом контроль за наявністю ПОР у воді проводять за такими показниками:

- 1) загальний органічний вуглець – ЗОВ;
- 2) абсорбція за довжини хвилі $\lambda = 254$ нм – UV_{254} ;

- 3) показник ароматичності ПОР – SUVA;
- 4) біологічно доступний органічний вуглець – БДОВ;
- 5) асимільований органічний вуглець – АОВ.

При оцінці вмісту ПОР в джерелі водопостачання та їхньої ролі в процесах водопідготовки необхідно також мати відомості про розподіл молекулярних мас фракцій ПОР, оцінити частку ароматичних сполук, гідрофобність–гідрофільність сполук ПОР. Це можливо шляхом визначення параметра SUVA (аббревіатура від *specific ultraviolet absorption*), що представляє собою величину абсорбції за $\lambda = 254$ нм (UV_{254}) на одиницю концентрації загального органічного вуглецю (ЗОВ). Параметр SUVA є показником ароматичності органічної речовини [101-103]. Відповідно до підходів, розглянутих у [104-106], передбачається, що за величини SUVA 4 або вище в складі ПОР домінують гумусові речовини. При цьому, як було зазначено в [107], у воді переважають гідрофобні ароматичні сполуки з високою молекулярною масою, а при значенні $SUVA < 3 \text{ дм}^3/(\text{м} \cdot \text{мг})$ – гідрофільні. У воді з SUVA від 2 до 4 міститься суміш гумусових і негумусових речовин. Якщо величина SUVA має значення 2 і менше, то в складі ПОР переважають речовини переважно негумусової природи гідрофільного характеру з низькою молекулярною масою і низькою густиною заряду [56, 108]. На підставі цієї градації при коагуляційній обробці таких вод можна очікувати відповідно високий ступінь видалення ЗОВ, середній та низький. Вважається, що гідрофобна та високомолекулярна фракція ПОР є більш суттєвим прекурсором утворення вторинних продуктів знезараження (ВПЗ) води, ніж гідрофільна фракція з низькою молекулярною масою. Однак гідрофільні сполуки (аліфатичні карбоксильні кислоти, аміни, альдегіди, кетони, ефіри, пептиди, протеїни та ін.) також вносять свій внесок в утворення ВПЗ. Крім того, в [107] зазначено, що бром і йод мають високу реакційну здатність саме щодо гідрофільних ПОР.

Таким чином, на початкових стадіях очищення оптимізація процесів водопідготовки повинна бути націлена як на видалення гідрофобних, так і гідрофільних сполук для усунення небажаних наслідків для якості води після обробки. Незважаючи на істотну роль ПОР у формуванні якості води,

комплексних досліджень про наявність різних форм ПОР в поверхневих джерелах водопостачання, їхніх сезонних змін і впливу на процеси обробки води з урахуванням специфічних особливостей конкретного водного басейну, дослідження такого роду для водозаборів Дніпровського басейну практично відсутні.

Відомо, що компонентом, який переважає в ПОР дніпровської води є фульвокислоти (ФК). Їхній вміст у воді в ~ 30 - 40 разів вищий, ніж гумінових кислот (ГК) [95]. Дослідження молекулярно-масового розподілу ФК, виділених з води верхньої ділянки Канівського водосховища у весняно-літній період 2000 р., показало, що це в основному сполуки з відносно невисокою молекулярною масою (М.м.) (<1000 Да). ФК з М.м. > 1000 Да становлять лише 11% [109]. Превалювання у дніпровській воді вмісту ФК порівняно з вмістом ГК погіршує умови очищення такої води методами коагулювання та окиснення [110-111].

Таким чином, для удосконалення процесів очищення води і дослідження взаємодії ПОР з іншими речовинами, що забруднюють воду, потрібно мати знання про характер ПОР і їх участь у процесах водоочищення [54].

Природні органічні речовини, які наявні у воді одного з водосховищ Південної Австралії, авторами роботи [112] були розділені на чотири фракції на основі їх гідрофобних і гідрофільних властивостей: 1) сильно гідрофобні кислоти; 2) слабо гідрофобні кислоти; 3) заряджені гідрофільні сполуки; 4) нейтральні гідрофільні сполуки [112]. Коагулювання було проведено із застосуванням низької (50 мг/дм³), звичайної (100 мг/дм³) і високої (200 мг/дм³) доз алюмінієвого коагулянту. Показано, що за всіх умов найкраще видаляються гідрофобні компоненти з високою молекулярною масою, а найгірше – низькомолекулярні нейтральні речовини. Фракція нейтральних гідрофільних сполук є найбільш біодоступною, інші фракції розміщено у порядку зниження їх біодоступності: заряджені гідрофільні сполуки; слабо гідрофобні кислоти; сильно гідрофобні кислоти.

2.2 Методика одержання коагулянту на основі вторинної сировини

Серед основних методів переробки відходів глиноземних виробництв є кислотна обробка «червоних шламів» (ЧШ) з метою отримання суміші солей металів, що можна використовувати в якості коагулянту для очищення природних вод та отримання осаду, що містить концентрат рідкоземельних металів. Ці методи знаходяться на стадії розробки, тож ще не введені в експлуатацію в промислових масштабах.

В даних дослідженнях використовувався «червоний шлам» Миколаївського заводу глиноземного виробництва, склад якого наведено в таблиці 2.2.

Таблиця 2.2 – Сполуки, що містяться у складі «червоного шламу» з Миколаївського глиноземного заводу [10]

Сполука	Fe ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	S	P ₂ O ₅
Вміст, %	55-71	4,4-11	5-15	13-19	0,5-1,4	2-5	до 2	0,2-0,5
Сполука	Cr ₂ O ₃	Na ₂ O	MnO ₂	V ₂ O ₅	Zr	Th	U	Mo
Вміст, %	до 2	до 2	0,26	0,149	0,08	0,008	0,006	0,003

Осад «червоного шламу» після обробки кислотою набуває сорбційних властивостей і стає ефективним засобом для вилучення з води органічних речовин. Аналіз осаду надає складну картину, але зрозуміло, що його основну частину складають залізо (71 %) і алюміній (19 %).

В основному осад являє собою оксид тривалентного заліза зі структурою гематиту (Fe₂O₃). За реакцією переходу гематиту в розчин під дією соляної кислоти кінцевим продуктом має бути розчин хлорного заліза (III).

Рідка фаза після такої обробки може використовуватись як модифікатор для отримання сорбенту на основі активованого вугілля. В свою чергу, рідка фаза після отримання сорбенту може бути використана, як коагулянт.

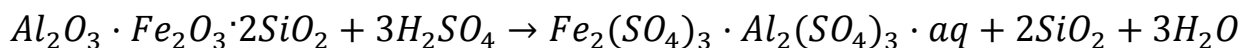
Існуюча раціональна технологія отримання композиційних матеріалів багатоцільового призначення полягає в наступному [100,101].

Методика обробки сульфатною кислотою, що була використана в дослідженнях даної дипломної роботи наведена нижче.

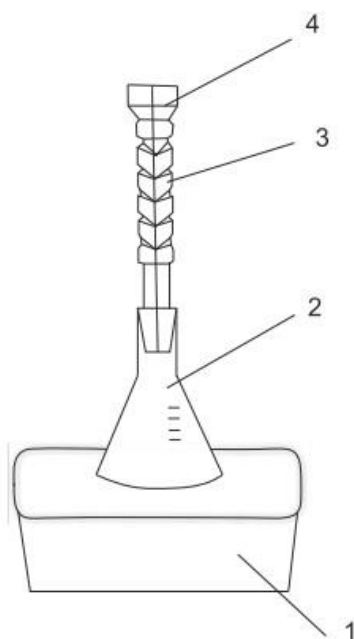
Для отримання комплексного коагуляційного реагенту використовували кислотну активацію “червоного шламу” сульфатною кислотою. Кислотну активацію проводили за такою методикою [103].

Наважку червоного шламу завантажували у термостійкий реактор, куди додавали розрахований об’єм 30 %-го розчину сульфатної кислоти. Реактор, що зображений на рисунку 2.1, закривали гумовим корком зі зворотним холодильником і закріплювали, поміщаючи у піщану баню, на поверхні нагріву розігрітої електричної плитки із закритою спіраллю. Суміш витримувалася впродовж 15-30 хв з моменту початку кипіння при низькій інтенсивності пароутворення. Після чого реактор охолоджували на повітрі приблизно до 313 К. Реакційну суміш фільтрували на вакуумному фільтрі. Визначали в готовому продукті концентрацію і ступінь вилучення Al_2O_3 та загального заліза в розчині досліджуваного реагенту.

Механізм кислотної активації можна представити як [103]:



Встановлено, що при кислотній активації “червоного шламу” відходом титанового виробництва —сульфатною кислотою, яка містить у своєму складі сполуки феруму, з метою отримання комплексного коагуляційного реагенту якість готового продукту суттєво залежить від співвідношення “маса кислоти до маси шламу”. Результати аналізу на вміст в комплексному коагулянті феруму наведено в таблиці 2.3 [103].



1 – піщана баня; 2 – конічна колба з реактивами; 3 – дифлегматор; 4 – пробка

Рисунок 2.1 – Схематичне зображення установки отримання зразків коагулянтів

Таблиця 2.3 – Співвідношення ЧШ та концентрованої сульфатної кислоти

Назва	Масове співвідношення ЧШ до концентрованої сульфатної кислоти
КК - I	1:1
КК - II	1:2
КК - III	1:3
КК - IV	1:4

Зразки отриманих коагулянтів зображені на рисунку 2.2



Рисунок 2.2 – Зразки отриманих коагулянтів

2.3 Методики перевірки ефективності застосування отриманих реагентів

В дослідженнях використовували модельну воду з вмістом гумінових речовин 10 мг/дм^3 для визначення впливу синтезованого комплексного коагуляційного реагенту на ефективність видалення гумінових речовин.

Процес коагуляції проводили в статичному режимі в циліндрах для коагуляції на об'єм води 250 см^3 з різною дозою коагулянту впродовж 1 год. Потім відбирали пробу та аналізували нижченаведеними методами.

В дослідженнях використовували також «свіжу» дніпровську воду, відібрану, як правило, в той самий день з діючого ковшу ДнВС м. Києва. Застосований лабораторний флокулятор JLТ6, що зображений на рисунку 2.3 та технічні характеристики якого наведені в таблиці 2.4, на 6 циліндрів об'ємом по 1 дм^3 . Після додавання необхідної кількості коагулянту пробу води протягом 1 хв. перемішували з інтенсивністю 140 об/хв , потім – 15 хв з інтенсивністю 30 об/хв . Після цього воду відстоювали протягом 1 год і за допомогою сифону відбирали верхню порцію об'ємом не менше 150 см^3 , яку, при необхідності, відфільтровували через фільтри «синя» або «біла стрічка». Потім проби аналізували [113].

Окремі результати, що містять якісні ознаки, піддавали дисперсійному аналізу за допомогою засобів MS Excel. Це дозволило визначити реальну впливовість, в першу чергу, типу коагулянту на показники якості води та ефективність її очищення.

Основним показником ефективності процесу в дослідженнях був ступінь вилучення гумінових речовин, визначення якого проводилося фотометричним методом на фотоелектроколориметрі типу ФЕК при довжині хвилі $\lambda = 400$ нм.



Рисунок 2.3 – Флокулятор JLT6

Не менш важливими показниками перевірки ефективності є залишковий вміст іонів заліза II та III, а також алюмінію. Їх визначення проводилось за стандартною методикою з роданідом амонію та алюміноном [114].

Таблиця 2.4 – Технічні характеристики флокулятора JLT6

Модель	JLT 6
Швидкість перемішування, об/хв	від 10 до 300 з кроком 1
Встановлення швидкості перемішування	однакова для всіх зразків
Таймер, хв	0 – 999 хв
Максимальний об'єм перемішування, дм ³	6•1
Споживана потужність, Вт	19

Для точного встановлення складу коагулянтів проведено аналіз залишкового осаду після процесу отримання зразків рентгенофазовим аналізом (РФА) на рентгенівському дифрактометрі Rigaku Ultima IV (Японія) з $\text{CuK}\alpha$ випромінюванням (40 кВт, 30 мА). Фазовий склад та розмір кристалітів розраховано автоматично за допомогою програмного додатку PDXL на основі стандартних карток.

3 РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ

3.1 Встановлення складу та властивостей одержаного коагулянту

Після кислотної активації «червоного шламу» було отримано чотири зразки комплексного коагулянту та визначено його основні складові. Проведено дослідження встановлення залежності ефективності його роботи на різних типах вод від складу коагулянту. За нижче наведеним методиками для визначення заліза та алюмінію було встановлено співвідношення Fe_2O_3 : Al_2O_3 в залежності від співвідношення компонентів під час отримання зразків. Результати досліджень наведено у таблиці 3.1.

Таблиця 3.1 – Вміст заліза та алюмінію в зразках коагулянтів із різним співвідношенням оксидів заліза та алюмінію

Тип коагулянту	Концентрація, в перерахунку на:		Коефіцієнт співвідношення К
	$\text{Fe}_2\text{O}_3, \%$	$\text{Al}_2\text{O}_3, \%$	
КК-I	10	2,6	3,6
КК-II	9	1,8	3,3
КК-III	10	1	10
КК-IV	6,75	2,1	3,2

Отже, згідно результатів, зі збільшенням дози кислоти під час отримання коагулянтів з ЧШ загальне співвідношення компонентів зменшується, що призводить до зменшення ефективності вилучення обох компонентів.

Збільшення коефіцієнту співвідношення компонентів до зразка КК-III може пояснюватись тим, що умови синтезу відрізнялись. Різниця в тому, що термообробка відбувалась не з поступовим повільним нагріванням на пісковій бані, а з швидким нагріванням в умовах інтенсивного випаровування вологи на електричній плитці.

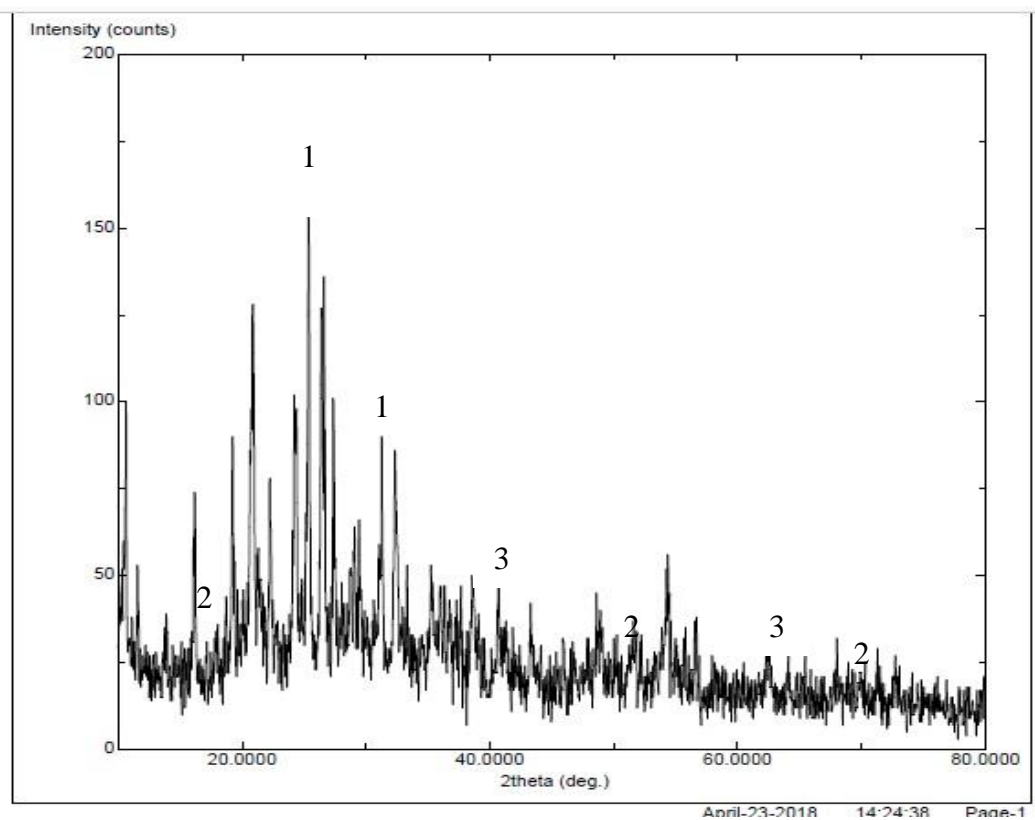
Для точного встановлення складу коагулянтів було проведено аналіз залишкового осаду після процесу отримання зразків рентгенофазовим аналізом

(РФА) на рентгенівському дифрактометрі Rigaku Ultima IV (Японія) з $\text{CuK}\alpha$ випромінюванням (40 кВт, 30 мА). Фазовий склад та розмір кристалітів було розраховано автоматично за допомогою програмного додатку PDXL на основі стандартних карток для отриманих зразків коагулянту, що виявляють більшу ефективність видалення гумінових речовин з води.

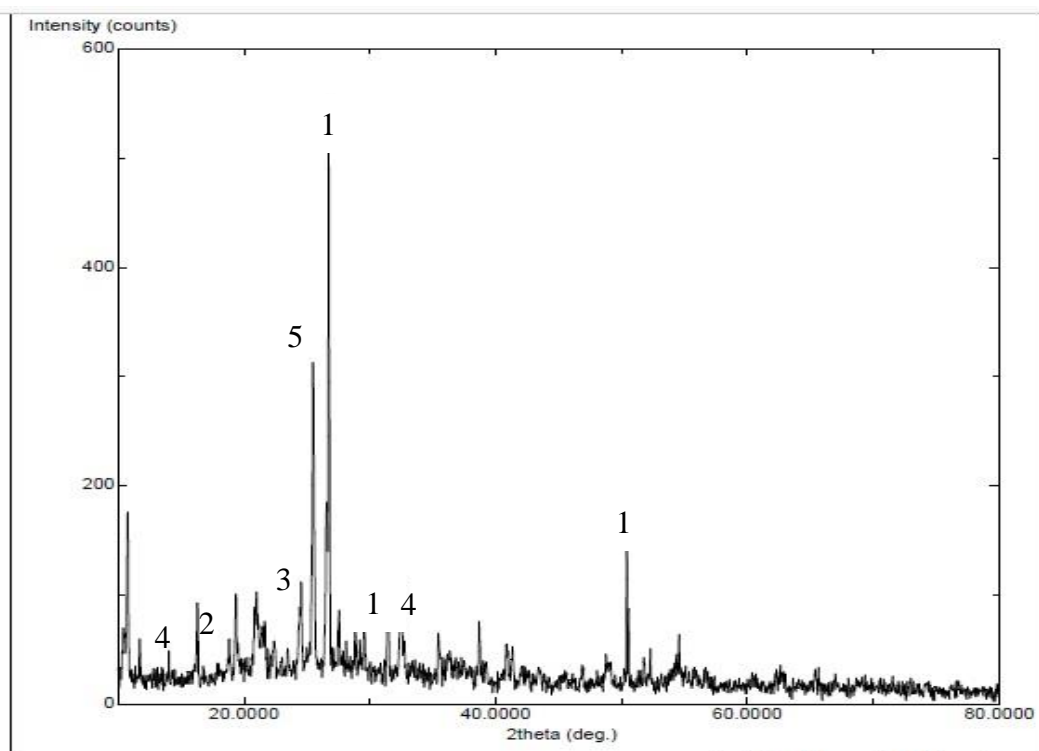
Для підтвердження повноти вилучення залізо- та алюмінійвмісних компонентів було проведено аналіз нерозчинного осаду після активації та встановлено його склад та морфологію (таблиця 3.2, рисунок 3.1).

Таблиця 3.2 – Результати рентгено-фазового аналізу

Назва зразка	Назва фази	Формула	Розмір кристаліту, А	Вміст, %
КК-I	Ангідрид	CaSO_4	299	70
	α -кварц	SiO_2	109	20
	Гематит	Fe_2O_3	199	10
КК-II	Ангідрид	CaSO_4	299	27
	α -кварц	SiO_2	109	31
	Гематит	Fe_2O_3	199	29,7
	Хризоліт	Ca_2SiO_4	110	6,5
	Сульфат заліза II	FeSO_4	112	6



(1)



(2)

1 – CaSO_4 ; 2 – SiO_2 ; 3 – Fe_2O_3 ; 4 – Ca_2SiO_4 ; 5 – FeSO_4

Рисунок 3.1 – Рентгенограми для зразка коагулянту КК-I (1) та КК-II (2)

3.2 Специфіка застосування одержаного коагулянту на модельній та поверхневій воді

Ефективність отриманого комплексного коагуляційного реагенту перевіряли на модельній воді і реальних зразках природної води з річки Дніпро, а саме встановлення таких показників, як кольоровість, каламутність, залишковий вміст заліза та алюмінію у відстояній та фільтрованій воді.

Досліджено вплив типу коагулянту та умов його отримання на ефективність вилучення кольоровості модельної та природної води

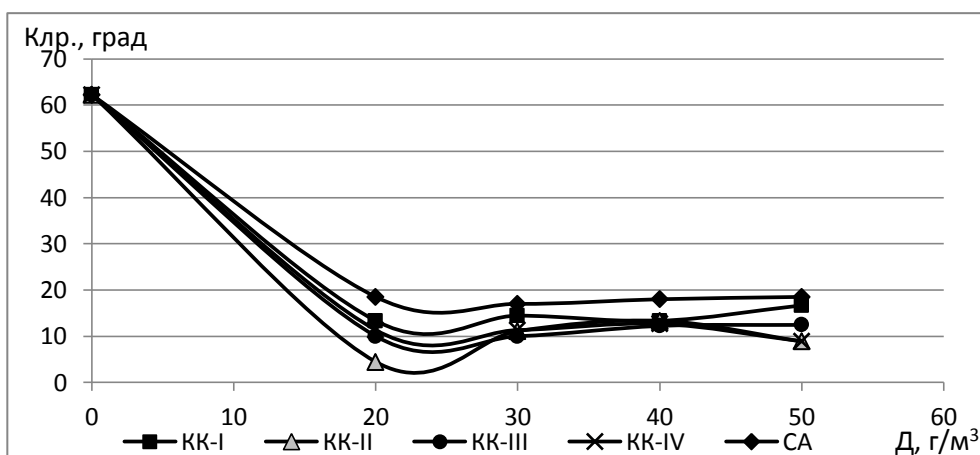
Для співставлення отриманих результатів дози отриманих коагулянтів виражені через оксиди Fe_2O_3 .

Для порівняння також було використано товарний продукт у вигляді $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, який отримують (ГОСТ 12966-85) у вигляді плит сірувато-перламутрового кольору з неочищеного продукту або глинозему розчиненням в сульфатній кислоті. Він повинен мати не менше 13,5% Al_2O_3 , що відповідає змісту 45% сульфату алюмінію.

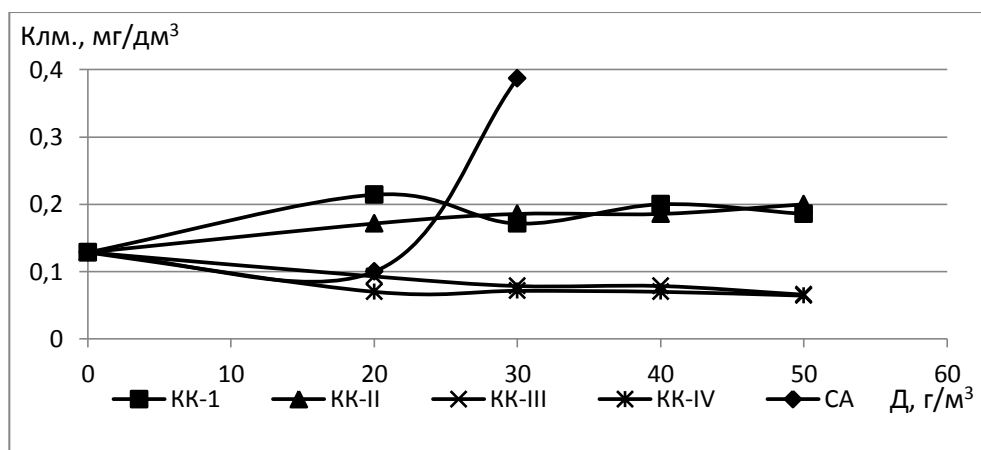
3.2.1 Результати дослідження на модельній воді

Процес коагуляції проводився на модельній воді з вмістом гумінових речовин 10 мг/дм^3 впродовж 1 год з використанням різних доз чотирьох отриманих коагулянтів на основі «червоного шламу» в статичних умовах. А також, в якості порівняння було використано коагулянт сульфат алюмінію за тих же умов.

На рисунку 3.2 наведені залежності значень кольоровості та каламутності води від дози та типу коагулянту. Залежності залишкового вмісту заліза та алюмінію наведено на рисунку 3.3. Згідно з ними вибрані та зведені в таблицю 3.3 найкращі результати пробного коагулювання.



(1)



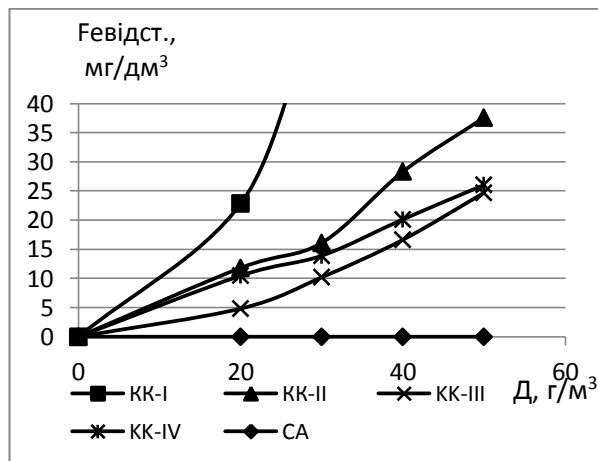
(2)

1 – залежність кольоровості очищеної води; 2 – залежність каламутності очищеної води

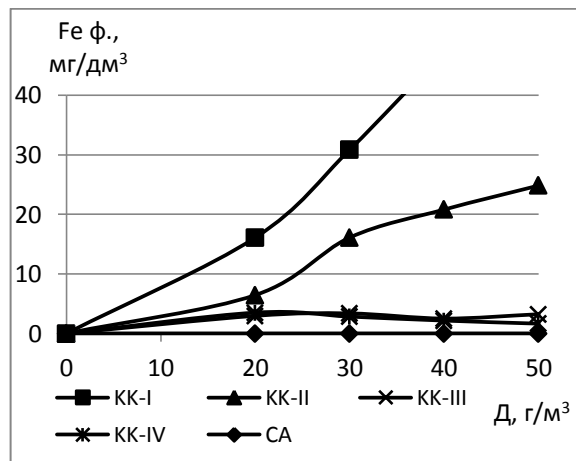
Рисунок 3.2 – Вплив дози та типу коагулянту на ефективність очищення модельної води

Аналізуючи отримані дані характер зміни кольоровості схожий для всіх типів коагулянтів, але найкращі значення має коагулянт КК-II при дозі 20 мг/дм³. Що стосується каламутності, то при цій же дозі для зразка КК-III, на відміну від інших коагулянтів при очищенні, сформований осад частково розчиняється, що призводить до виникнення ефекту опалесценції за рахунок іонів заліза, що сприяє появі додаткової каламутності.

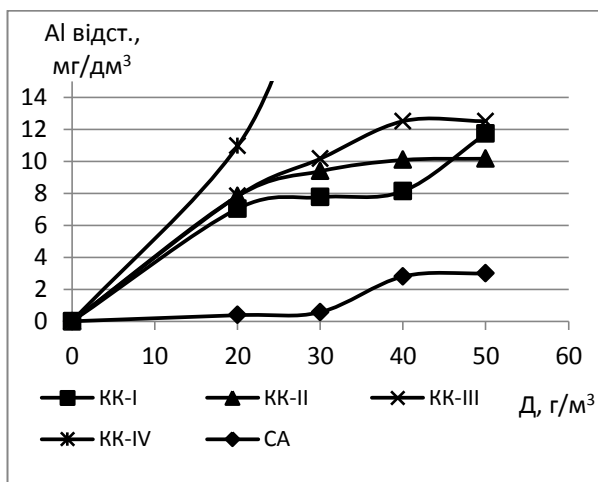
Важливим показником очищення води є вміст залишкового алюмінію та заліза. Проведено аналіз очищеної води на ці показники, результати якого наведено на рисунку 3.3.



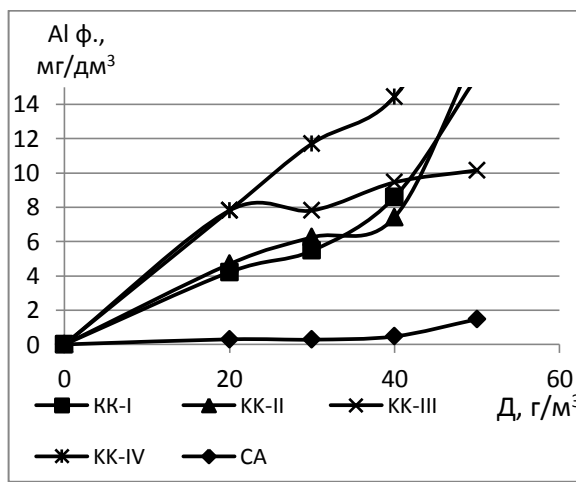
(1)



(2)



(3)



(4)

1 – залежність залишкового заліза у відстояній воді; 2 – залежність залишкового заліза у фільтрованій воді; 3 – залежність залишкового алюмінію у відстояній воді; 4 – залежність залишкового алюмінію у фільтрованій воді

Рисунок 3.3 – Вплив типу та дози коагулянту на вміст залишкового заліза та алюмінію на модельній воді

Встановлено, що при збільшенні дози коагулянту на модельній воді для зразка КК-I спостерігається суттєве збільшення залишкового заліза, що може бути пов'язано з седиментаційною стійкістю системи та сповільнення стадії формування пластівців. При введенні решти отриманих коагулянтів значення залишкового заліза менші, однак все одно перевищують ГДК.

З метою порівняння ефективності отриманих зразків коагулянтів з існуючою методикою проведення підготовки поверхневих вод, що включають стадію механічних фільтрів, проведено аналіз очищеної води після стадії фільтрування на паперовому фільтрі.

Отримані дані підтверджують наявність як розчинних сполук заліза, так і колоїдів, для укрупнення яких потрібно збільшення тривалості відстоювання або коректування рН середовища. Низька ефективність очищення води від гумінових речовин може бути пов'язана з недостатнім лужним резервом води, оскільки процес коагуляції здійснювався без коректування рН в діапазоні 3,8 – 4,0.

Для показника залишкового алюмінію спостерігається схожа картина. Це можна пояснити значним зменшенням рН середовища та зменшенням елементного співвідношення $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ у складі коагулянтів, що сприяє меншому захопленню частинок під час осадження та зменшенню ступеню зв'язуваності колоїдних частинок.

Тільки у випадку використання товарного коагулянту сульфату алюмінію було досягнуто залишковий вміст алюмінію, що не перевищує ГДК при дозі 30 – 40 мг/дм³ (таблиця 3.3).

Оптимальний режим коагулювання, визначений за кольоровістю та каламутністю, співпадає з початком зростання вмісту Fe та погіршення процесу знезалізнєння.

Для статистичної оцінки результатів планування окремих досліджень здійснювали таким чином, щоб по кожному з головних показників (кольоровість, каламутність, залишкове залізо), можна було скласти «латинський квадрат» результатів. Приклад такого «квадрату» для каламутності наведений у таблиці 3.4.

Таблиця 3.3 – Основні показники процесу коагуляції на модельній воді у статичних умовах

Параметри (показники) коагулювання	Реагенти				
	СА	КК-I	КК-II	КК-III	КК-IV
pH	6,2	3,78	3,97	3,2	2,5
Клр, град.	17	13,3	4	10	11,3
Клм, мг/дм ³	0,1	0,17	0,17	0,1	0,07
Fe відст., мг/дм ³	0	22,8	11,8	4,8	10,5
Fe фільт., мг/дм ³	0	16	6,44	3	3,5
Al відст., мг/дм ³	0,38	7	7,8	7,8	10,9
Al фільт., мг/дм ³	0,3	4,2	4,69	7,8	7,8

Таблиця 3.4 – Приклад інтерпретації результатів дослідів по каламутності

D	СА	КК-I	КК-II	КК-III	КК-IV
0	0,128571	0,128571	0,128571	0,128571	0,128571
20	0,1	0,214286	0,171429	0,092857	0,07
30	0,387	0,171429	0,185714	0,078571	0,071429
40	1,485	0,2	0,185714	0,078571	0,07
50	1,45	0,185714	0,2	0,065714	0,064286

Результати кожного дослідів піддавались статистичній обробці - двохфакторному дисперсійному аналізу за допомогою MS Excel. В таблиці 3.5 зведені результати цього аналізу.

За результатами аналізу встановлено, що зміна типу коагулянту суттєво впливає на майже всі показники відстоюної та фільтрованої води, а доза – на кольоровість, залізо у відстоюній воді, алюміній у відстоюній воді та алюміній у фільтрованій модельній воді.

Таблиця 3.5 – Результати загального дисперсійного аналізу

Фактор	F-критерій для показників						Критична величина $F_{\text{крит.}}$
	Клм	Клр	Fe _{відст}	Fe _ф	Al _{відст}	Al _ф	
Тип коагулянту	3,49	6,81	9,2	7,47	9,87	7,22	3,01-3,49
Доза коагулянту	0,99	445	8,83	2,57	8,25	11,43	3,01-3,26

3.2.2 Результати досліджень на дніпровській воді в статичних умовах

За період досліджень температура вихідної дніпровської води знизилась від 11 до 5 °С, каламутність (Клм) складала (1,0-3,1) мг/дм³, кольоровість (Клр) – (32-51) град, вміст загального органічного вуглецю (ЗОВ) становив 10 мг/дм³, вміст заліза (Fe) – (0,07-0,14) мг/дм³, показник рН зріс із 7,60 до 8,14. Процес коагуляції проводився впродовж 1 год з використанням різних доз чотирьох отриманих коагулянтів на основі «червоного шламу» в статичних умовах. А також, в якості порівняння було використано коагулянт сульфат алюмінію за тих же умов.

На рисунку 3.4 наведено залежності значень кольоровості та каламутності очищеної води від дози та типу коагулянту. Також оцінено залишковий вміст заліза та алюмінію в очищеній воді (рисунок 3.5).

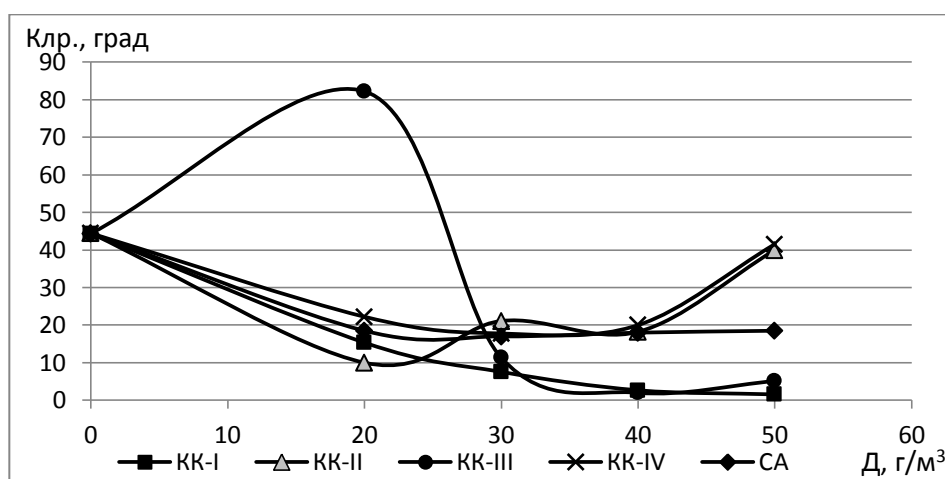
З рисунка 3.4 видно, що зі збільшенням дози коагулянту спостерігається зниження кольоровості води для всіх типів коагулянтів окрім зразка КК-III, оскільки при дозі 20 мг/дм³ спостерігається екстремальний характер кривої, що може бути пов'язано з утворенням залізорганічних комплексів.

Встановлено, що при використанні коагулянту на реальній дніпровській воді спостерігається збільшення ефективності процесу, особливо зразка КК-II при дозі 20 мг/дм³, як і на модельній воді.

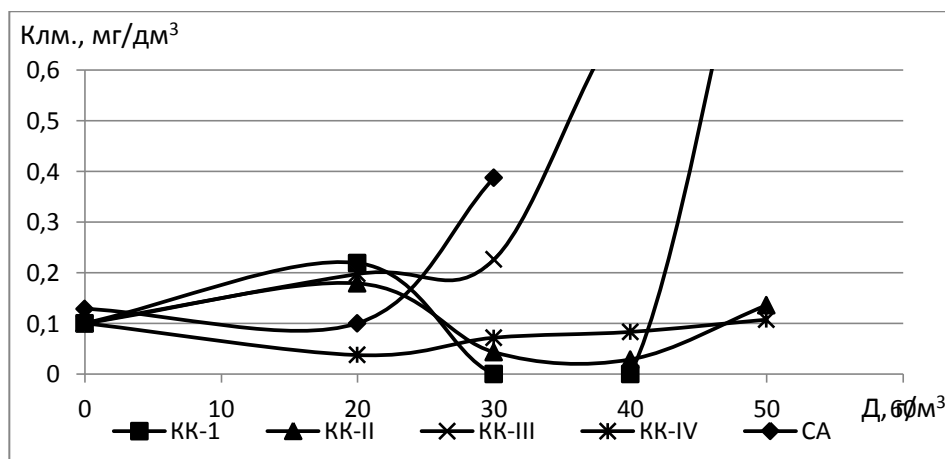
При збільшенні дози коагулянту каламутність зростає при проведенні коагуляційного очищення низько-каламутних вод, що характерно для

дніпровської води в даний період. Встановлено, що збільшення дози коагулянту призводить до підвищення каламутності води, окрім зразків КК-II та КК-IV. Підвищення цього показника пов'язане з утворенням колоїдної системи з седиментаційною стійкістю.

В цілому графіки залежності цих параметрів мають також складний характер змін з вузьким діапазоном оптимальних доз, як і в дослідженнях на модельній воді (близько 20-30) г/м³, та також потребує підлюговання зі збільшенням дози.



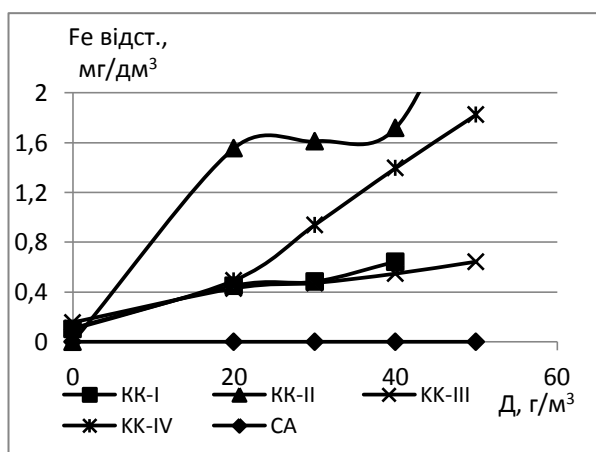
(1)



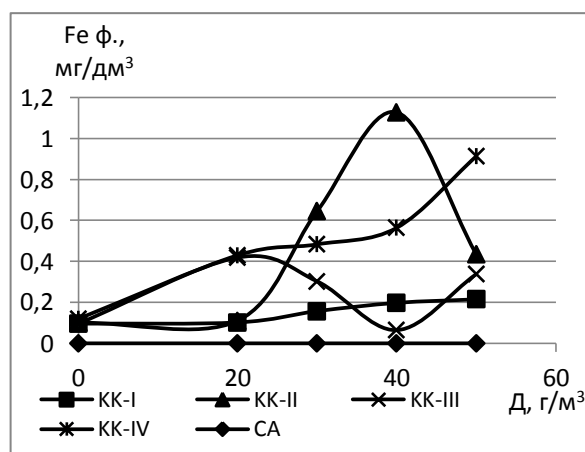
(2)

1 – залежність кольоровості очищеної води; 2 – залежність каламутності очищеної води

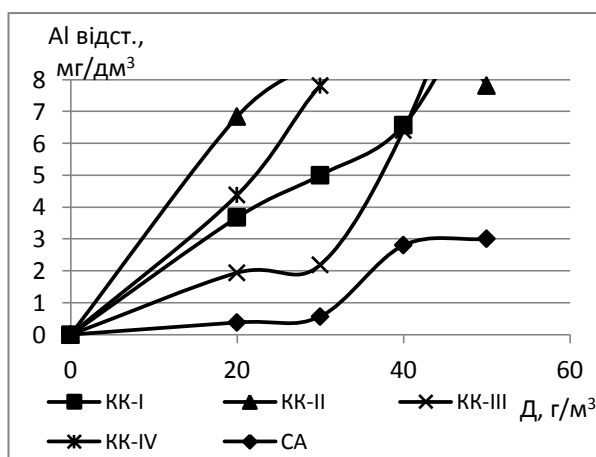
Рисунок 3.4 – Вплив дози та типу коагулянту на кольоровість та каламутність на природній воді за статичних умов



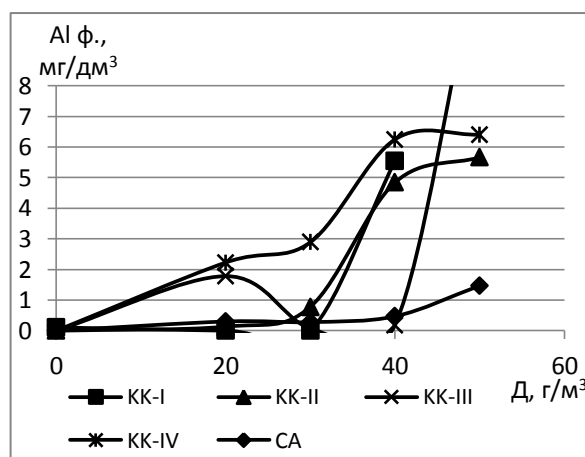
(1)



(2)



(3)



(4)

1 – залежність залишкового заліза у відстояній воді; 2 – залежність залишкового заліза у фільтрованій воді; 3 – залежність залишкового алюмінію у відстояній воді; 4 – залежність залишкового алюмінію у фільтрованій воді

Рисунок 3.5 – Вплив типу та дози коагулянту на вміст залишкового заліза та алюмінію на природній воді за статичних умов

Як видно з рисунку 3.5 значення коагулянтів КК-I та КК-III для заліза у відстояній та фільтрованій воді мають близькі значення та достатньо широкий діапазон мінімальних значень вмісту заліза. КК-III за даним параметром показав найгірші результати з оптимумом 20-30 мг/дм³.

При використанні отриманих коагулянтів КК-I та КК-III спостерігається мінімальний залишковий вміст заліза в очищеній воді, що близькі до значень ГДК в широкому діапазоні доз отриманих коагулянтів.

Слід відмітити, що для коагулянту КК-II спостерігається різке збільшення значення залишкового заліза після дози 30 мг/дм³, що може стати проблемою у його використанні.

Вміст залишкового алюмінію у відстояній та фільтрованій воді перевищує ГДК. Використання отриманих коагулянтів КК-I та КК-III при дозі 20 мг/дм³ забезпечує мінімальне значення залишкового заліза, однак найкращим є сульфат алюмінію, оскільки при дозі 20 – 40 мг/дм³ значення не перевищують ГДК.

Кращі результати зведені в таблицю 3.6 пробного коагулювання.

Таблиця 3.6 – Основні показники процесу коагуляції на природній воді у статичних умовах

Параметри (показники) коагулювання	Реагенти				
	СА	КК-I	КК-II	КК-III	КК-IV
Оптимальні D, г/м ³	20-40	30-40	20	20-30	20-30
pH	6,3-5,7	6,3-5,7	6,5	6,2-6	6,2-6
Клр, град.	15,3-7,5	13,3-14,4	10	82-11,3	22,2-17,8
Клм, мг/дм ³	0,1-0,23	0,009- 0,012	0,17	0,197-0,225	0,04-0,07
Fe відст., мг/дм ³	0	0,45-0,48	1,55	0,43-0,47	0,5-0,94
Fe фільт., мг/дм ³	0	0,16-0,2	0,1	0,42-0,3	0,43-0,48
Al відст., мг/дм ³	0,38- 0,57	0,5-0,65	0,68	0,19-0,21	0,43-0,78
Al фільт., мг/дм ³	0,3-0,28	0	0,13	1,8-0,08	2,2-2,9

З таблиці 3.6 видно, що найефективнішим коагулянтом, враховуючи всі показники, є КК-I.

Результати кожного дослідження піддавались статистичній обробці - двохфакторному дисперсійному аналізу за допомогою MS Excel. В таблиці 3.7 зведені результати цього аналізу.

Таблиця 3.7 – Результати загального дисперсійного аналізу

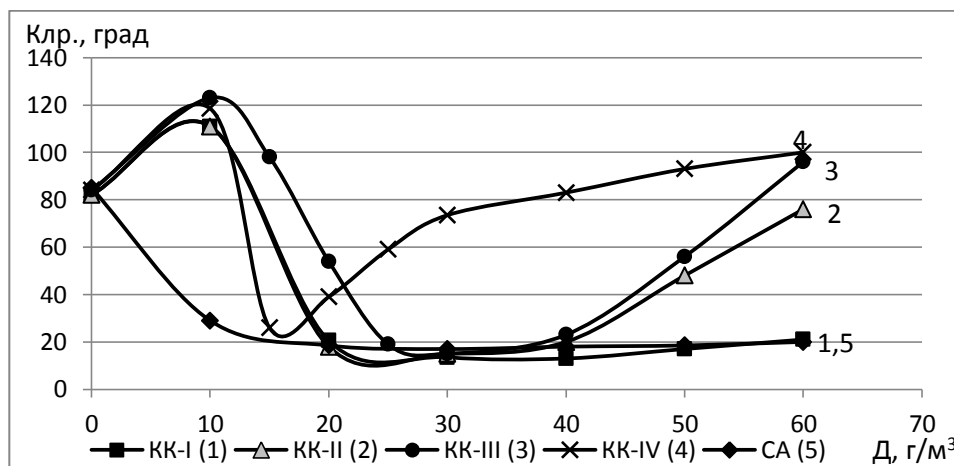
Фактор	F-критерій для показників						Критична величина $F_{\text{крит.}}$
	Клм	Клр	Fe _{відст}	Fe _ф	Al _{відст}	Al _ф	
Тип коагулянту	2,58	0,57	8,66	2,54	5,85	2,16	3,01-3,49
Доза коагулянту	2,27	0,96	5,67	1,65	4,52	2,79	3,01-3,26

Отже, зміна типу коагулянту та дози суттєво впливає лише на два параметри – залізо та алюміній у відстоюній воді, на відміну від результатів, що проводились на моделі води. Наприклад, заміна типу коагулянту з КК-I на КК-II була незначною для значення залишкового заліза та алюмінію у фільтрованій воді та для показників каламутності та кольоровості.

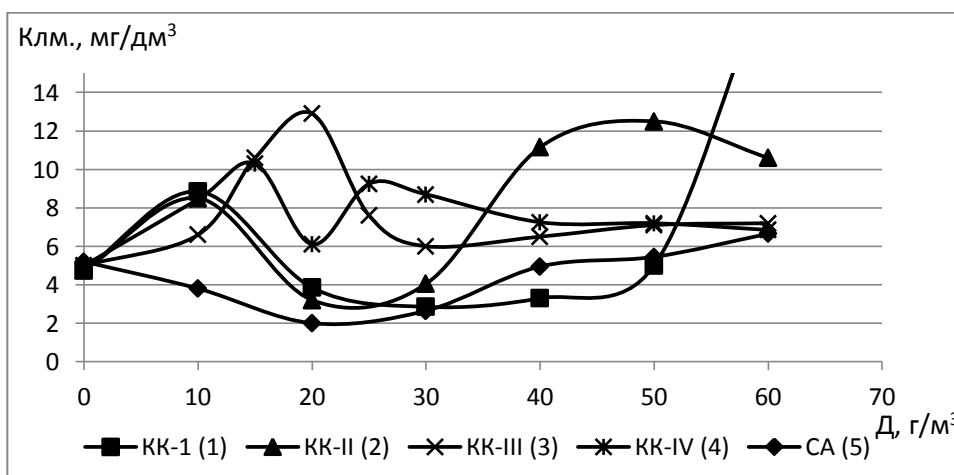
3.2.3 Результати досліджень на дніпровській воді в динамічних умовах

Динамічні умови передбачають використання апаратури, такої як флокулятор. В дослідженнях було використано лабораторний флокулятор JLT6 на 6 циліндрів об'ємом по 1 дм³. Після додавання реагентів до проби здійснено перемішування впродовж 1 хв. з інтенсивністю 140 об/хв., а потім ще 15 хв. з інтенсивністю 30 об/хв. Після цього воду відстоювали впродовж 0,5-1 год. За допомогою сифону відбирали верхній шар очищеної води об'ємом не менше 100 см³, яку потім аналізували. Проби відстоюної води фільтрували через фільтри «біла стрічка» або «синя стрічка».

На рисунку 3.6 наведені графіки залежності значень кольоровості та каламутності від дози та типу коагулянту. Залишковий вміст заліза та алюмінію показано на рисунку 3.7.



(1)



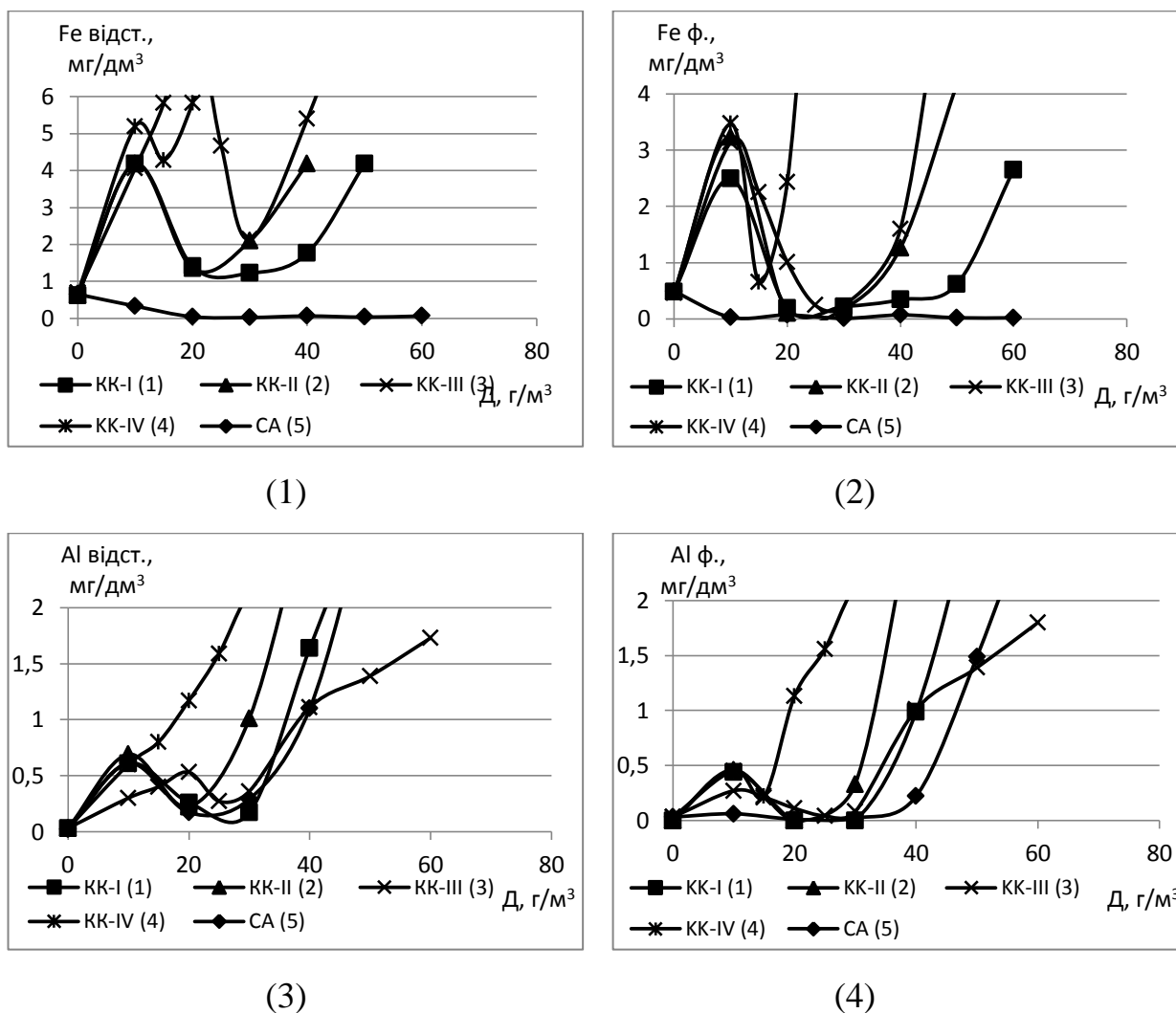
(2)

1 – залежність кольоровості очищеної води; 2 – залежність каламутності очищеної води

Рисунок 3.6 – Вплив дози та типу коагулянту на кольоровість та каламутність на природній воді за динамічних умов

При дозі 10 мг/дм³ для залізовмісних коагулянтів спостерігається збільшення кольоровості води з ефектом опалесценції, що може бути пов'язано з

формуванням колоїдної залізовмісної системи з підвищеною седиментаційною стійкістю.



1 – залежність залишкового заліза у відстояній воді; 2 – залежність залишкового заліза у фільтрованій воді; 3 – залежність залишкового алюмінію у відстояній воді; 4 – залежність залишкового алюмінію у фільтрованій воді

Рисунок 3.7 – Вплив типу та дози коагулянту на вміст залишкового заліза та алюмінію на природній воді за динамічних умов

Досягнуто близьких значень для всіх коагулянтів за кольоровістю очищеної води в діапазоні 30-40 мг/дм^3 , окрім зразка KK-IV, краща доза якого 15-20 мг/дм^3 , а при 30-40 мг/дм^3 спостерігається підвищення значень.

Вплив дози та типу коагулянту на каламутність очищеної води неоднозначний. При дозі 10 мг/дм^3 спостерігається той же ефект, що і на графіку кольоровості.

Досягнуто кращих показників очищеної води при використанні коагулянтів КК-I, КК-II та сульфат алюмінію. На кривій КК-IV спостерігається пік не при дозі 10 мг/дм^3 , а при 20 мг/дм^3 , що може свідчити про зсув піку в область вищих доз через зниження рН середовища.

Робочий діапазон використання коагулянтів для КК-II на графіку закінчується після значення 30 мг/дм^3 , а для інших коагулянтів продовжується до 40 мг/дм^3 . Вузький робочий діапазон коагулянту може бути проблемою при впровадженні його у виробництво.

Проаналізувавши отримані дані можна стверджувати однотипність поведінки для всіх залізовмісних коагулянтів. Графік КК-IV, як і на графіку каламутності має ніби зсув на 10 мг/дм^3 від загальної тенденції оптимумів, що для коагулянтів КК-I і КК-II становить $20\text{-}30 \text{ мг/дм}^3$. Що стосується коагулянту КК-III – 30 мг/дм^3 , що означає вузький робочий діапазон, та КК-IV – 15 мг/дм^3 , але залишковий вміст не є відповідальним ГДК в порівнянні з іншими коагулянтами.

Досягнення мінімального значення залишкового алюмінію у відстояній воді для КК-I і КК-III можливе в діапазоні $20\text{-}30 \text{ мг/дм}^3$, в той час як для КК-II це 20 мг/дм^3 з подальшим різким зростанням значень, на відміну від значень у фільтрованій воді, оскільки забезпечується затримання залізовмісних сполук.

З таблиці 3.8 видно, що кращим коагулянтом, враховуючи всі показники є КК-I.

Результати кожного дослідження піддавались статистичній обробці - двохфакторному дисперсійному аналізу за допомогою MS Excel. В таблиці 3.9 зведені результати цього аналізу.

Отже, зміна типу коагулянту та дози суттєво впливає лише на один параметр – кольоровість, а окремо доза, ще й на алюміній у відстояній та фільтрованій воді.

Таблиця 3.8 – Основні показники процесу коагуляції на природній воді у статичних умовах

Параметри (показники) коагулювання	Реагенти				
	СА	КК-I	КК-II	КК-III	КК-IV
Оптимальні D, г/м ³	20-35	20-30	20-30	30	30-40
pH	6,21-5,75	6,16-5,54	5,91-5,04	5,23	2,87-2,62
Клр, град.	18,5-17	20,5-13,5	18-15	15	73,5-83
Клм, мг/дм ³	2-2,65	0,009-0,012	3,2-4,05	6	8,7-7,25
Fe відст., мг/дм ³	0,07-0,02	1,4-1,22	1,35-2,09	2,14	8,4
Fe фільт., мг/дм ³	0,04-0,01	0,19-0,22	0,1-0,18	0,23	8,4
Al відст., мг/дм ³	0,17-0,29	0,26-0,17	0,22-1,01	0,36	2,15-3
Al фільт., мг/дм ³	0,01-0,02	0	0-0,33	0,08	2,15-3

В додатку А наведено результати програмного розрахунку загального дисперсійного аналізу для модельної та природної води за основними показниками.

Таблиця 3.9 – Результати загального дисперсійного аналізу

Фактор	F-критерій для показників						Критична величина F _{крит.}
	Клм	Клр	Fe _{відст}	Fe _ф	Al _{відст}	Al _ф	
Тип коагулянту	1,12	7,35	1,92	1,38	3,63	3,63	2,77-3,83
Доза коагулянту	1,58	9,12	3,31	2,36	11,2	5,59	2,5-4,46

Ефективність роботи зразка КК-І було перевірено пілотними дослідженнями застосування отриманих зразків комплексного коагулянту на водоканалі та отримано протокол випробувань композиційного залізо-алюмінієвого коагулянту в технології об'ємного коагулювання дніпровської води про позитивні результати використання отриманих з відходів глиноземних виробництв комплексних коагулянтів на природній воді.

ВИСНОВКИ

Під час виконання магістерської роботи було проведено аналіз сучасного стану проблеми використання відходів глиноземних виробництв, а саме «червоних шламів» як вторинної сировини та методи їх переробки.

Обрано для отримання коагуляційного реагенту на основі «червоного шламу» метод кислотної активації його сульфатною кислотою.

Отримано чотири зразки комплексного коагулянту за різних співвідношень маси «червоного шламу» до кислоти, визначено склад та властивості отриманих зразків.

Досліджено ефективність роботи отриманих зразків коагулянту на модельній воді з вмістом гумінових речовин 10 мг/дм^3 та природній поверхневій воді з річки Дніпро.

Визначено наступні параметри: кольоровість, каламутність, залишковий вміст заліза та алюмінію у відстояній та фільтрованій очищеній модельній та природній воді.

Встановлено, що в процесі отримання зразків збільшення дози кислоти сприяє зменшенню коефіцієнту співвідношення оксидів заліза та алюмінію за рахунок неповного вилучення компонентів. Спостерігається зниження рН середовища, що є причиною погіршення процесу коагуляції в цілому.

Виявлено найкращу ефективність роботи коагулянту КК-І з мінімальною дозою сульфатної кислоти з коефіцієнтом співвідношення оксидів 3,6 та широким робочим діапазоном, що становить $20 - 40 \text{ мг/дм}^3$ для природної води в динамічних умовах.

Проведено пілотні дослідження ефективності застосування отриманих зразків комплексного коагулянту на водоканалі та отримано протокол випробувань композиційного залізо-алюмінієвого коагулянту в технології об'ємного коагулювання дніпровської води про позитивні результати використання отриманих з відходів глиноземних виробництв комплексних коагулянтів на природній воді.

В ході аналізу отриманих даних та їх статистичної оцінки встановлено, що отримання комплексних коагулянтів може бути перспективним напрямком подальших досліджень отримання реагентів водоочищення з вторинної сировини за рахунок високої ефективності отриманих зразків та підвищення екологічної складової.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Бабенков Е. Д., Очистка воды коагулянтами. – М.: Наука, 1977 – 356 с.
2. Скотникова Г. П., Смирнова Г. М., Меркулов В. А., Ландау М. А. Состояние и тенденции развития производства неорганических коагулянтов за рубежом // [Тр.] Урал. н.-и. хим. ин-та. – 1989. - № 65. – С. 6-12.
3. Лайнер Ю. А., Сурова Л. М., Резниченко В. А. Современное состояние и развитие производства неорганических коагулянтов // 16 Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: «Состояние и развитие производства химических продуктов. Материалы будущего и нетрадиционные химические технологии. Химические источники энергии», Москва, 1998. – М.: ПИК ВИНТИ, 1998. – С. 106.
4. Гетманцев С. В., Гетманцев В. С. Комбинированная технология производства высокоэффективных коагулянтов // Водоснабжение и санитарная техника. - 2001. - №3. – С. 8-11.
5. Запольский А. К., Баран А. А. Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды. – Л.: Химия, 1987. – 204 с.
6. Пат. 19416 Україна, МКІ5 С 01 И 49/10. Спосіб одержання залізомісткого коагулянту. / І. П. Воробйова, В. Т. Заречний, І. А. Гелета, Л. А. Бубович. – Опубл. 25.12.97. – Промислова власність, №6.
7. Кий Н. Н. Комплексная переработка сульфата железа (II) – отхода производства диоксида титана. / Автореф. дис. канд. техн. наук. - Киев, 1989. – 16с.
8. Запольский А. К., Мильнер А. А., Рыжук Н. П. и др. Синтез высокоосновных коагулянтов на основе сульфата железа (III) // Химия и технология воды. – 1985. – 7, №6. – С. 70-73.
9. Ткачёв К. В., Рябин В. А., Гитис Э. Б. и др. Технология коагулянтов. – Л.: Химия, 1974 – 128 с.

10. Захаров В. М., Николаев И. В., Луценко Г. И. Алюможелезные коагулянты из отходов металлургического производства // Химия и технология воды. – 1985. – 7, №5. – С. 65-66.
11. Кульский Л. А., Когановский А. М. Указания по применению смешанного алюможелезного коагулянта для обесцвечивания и осветления воды. К.: МКХ УССР, 1955. – 47 с.
12. Накорчевская В. Ф., Ромоданова В. А., Кульский Л. А. Влияние концентрации раствора сульфата железа на эффективность коагулирования воды // Химическая технология. – 1974. - №3. - С. 10-12.
13. Ромоданова В. А., Накорчевская В. Ф., Кульский Л. А. Исследование адсорбции гумусовых веществ на гидроокисях железа // Доклады АН УССР. – Серия Б. – 1976. - №9. – С. 811-813.
14. Кульский Л. А., Ромоданова В. А., Левенкова С. И., Гершеневич В. М. Эффективность использования концентрированных растворов сульфата железа (III) при очистке воды // Химия и технология воды. – 1981. – 3, №1. – С. 166-168.
15. Блок Н. И. Качественный химический анализ. – Госхимиздат, 1952.
16. Гончарук В. В., Герасименко Н. Г., Яковенко Е. В. Применение основных сульфатов железа в водоподготовке // Химия и технология воды. – 1995. – 17, №3. – С. 300-306.
17. Гончарук В. В., Герасименко Н. Г., Яковенко Е. В. Электрокинетические свойства продуктов гидролиза основных сульфатов железа в условиях процесса водоподготовки // Химия и технология воды. – 1996. – 18, №3. – С. 227-233.
18. Matijevic E. Preparation and characterization of monodispersed metal hydrous oxide sols // Progress in Colloid and Polymer Sci. – 1976. – V. 61, N1. – P. 24-35.
19. Герасимов Г. Н. Процессы коагуляции – флокуляции при обработке поверхностных вод // Водоснабжение и санитарная техника. – 2001. - №3. – С. 26-31.
20. Пииртала Л. Коагулянты на основе трёхвалентного железа для подготовки питьевой воды // Водоснабжение и санитарная техника. – 2001. - №3. – С. 36-38.

21. Lefebvre E., Legube B. Coagulation par Fe (III) de substances humiques extraites d'eaux de surface: effect du pH et de la concentration en substances humiques // Water Res. – 1990. – 24, N5. – P. 591-606.
22. Dong Bingzhi, Cao Dawen, Fan Jinchu // Ind. Water Treat. – 2003. – 23, N9. – P. 41-43.
23. Cheng Wen Po. Coagulation mechanisms of iron salt and salicylic acid // Separ. Sci. and Technol. – 2002. – 37, N9. – P. 2113-2127.
24. Świdarska – Bróż Maria, Krupińska Isabella. Skuteczność procesu koagulacji w usuwaniu substancji organicznych z wód podziemnych // Ochr. środow. – 2004. – N2. – P. 15-19.
25. Корольов А.А., О.А.Моденова. оцінка токсичності марганцю і заліза при роздільному і сумісному надходженні в організм // Гігієна і санітарії. 311, 1991. – С. 15-17
26. Правова база з питань екології та охорони природного середовища// Збірник нормативних актів станом на 1 березня 2001 р.- К.: Атіка, 2001
27. Бгатов А.В. Биогенная классификация химических элементов. Журнал "Философия науки", 1999. - №2 (6). – http://www.water.ru/digest/biogen_classification.shtml
28. Туланина Н.В., Новиков Ю.В., Плитман С.И., Ярошев В.В. Алюминий в питьевой воде и здоровье населения // гигиена и санитария, № 11, 1991, с. 12-14
29. Пурмаль А.П. Антропогенная токсикация планеты. ч. 1// Статьи Соровского Образовательного журнала, Химия, 1998 – <http://www.pereplet.ru/obrazovanie\stsoros>
30. Косогіна І.В. Коагуляційний реагент з відходів глиноземних виробництв / І.М. Астрелін, Н.В. Стасюк // Одеський політехнічний університет, – 2013. Вип. 3(42). – С.281-285
31. Михайлюк О.Л. Утилізація відходів як чинник екологічної безпеки / С . В . Стеценко // Науковий вісник, №4 (16), Одеса.-2005.-С.63-72

32. Плотніков В.В. Перспективи утилізації промислових відходів у металургійному виробництві / Т.П. Ярош // ДВНЗ «Криворізький національний університет», 2012 – С. 99-103.

33. Забнева О.В., Смолин С.К., Клименко Н.А., Швиденко О.Г., Гречаник С.В., Синельникова А.В. Структурно-сорбционные свойства активного угля, модифицированного оксидами железа. Химия и технология воды. 2012. Т.34, №6. С.450-459.

34. Ivan Kozyatnyk, Joanna Świetlik, Ursula Raczyk-Stanisławiak, Nataliya Klymenko, Jacek Nawrocki. Oxidized fulvic acid adsorption on activated carbon. Water Science & Technology: Water Supply. 2014. P.238-245.

35. N.A.Klymenko, I.P.Kozyatnyk, L.A.Savchyna. Removing of fulvic acids by ozonation and biological active carbon filtration. Water Research. 2010. V.44, N18. P.5316-5322.

36. Гречаник С.В., Безпояско В.А., Мешкова-Клименко Н.А., Савчина Л.А., Кожан А.П. Получение активных углей с развитой мезопористой структурой из антрацитов. Энерготехнологии и ресурсосбережение. 2013. №2. С.38-45.

37. Клименко Н.А., Гречаник С.В., Безпояско В.А., Савчина Л.А. Повышение эффективности очистки воды при помощи активных углей с улучшенными сорбционными характеристиками. Химия и технология воды. 2013. Т. 35, № 6. С. 470–481.

38. Смолин С.К., Невинная Л.В., Синельникова А.В., Титаренко Н.З., Клименко Н.А. Особенности биосорбционного фильтрования ароматических соединений при очистке воды. Химия и технология воды. 2009. Т.31, №4. С.448-461.

39. Клименко Н.А. Синельникова А.В. Швиденко О.Г. Смолин С.К., Невинная Л.В., Гречаник С.В. Влияние модификации оксидами железа поверхности активного угля на эффективность биофильтрования растворов неионогенных ПАВ. Химия и технология воды. 2007. Т.29, №6. С.560-573.

40. Патент 22607 Україна, МПК (2006) С 02 F 11/14. Спосіб обробки осадових стічних вод / Косогіна І.В., Астрелін І.М., Клименко Н.А., Толстопалова Н. М., Обушенко Т.І. Опубл. 25.04.2007, Бюл. №5.

41. Патент 79917 Україна, МПК (2006) В01J 20/20, С01В 31/08, С01В 31/08, С11В 1/10, С12R 1/89. Спосіб регенерації активованого вугілля / Гречаник С.В., Мешкова-Клименко Н. А., Гончарук В.В., Дроздович С.В. Опубл. 25.07.2007, Бюл. №11.

42. Патент 95014 Україна, МПК (2006) С01В 31/08. Спосіб одержання активованого вугілля / Гречаник С.В., Мешкова-Клименко Н.А., Гончарук В. В., Дроздович С.В., Савчина Л.А., Токарев І.І., Крилов Є.П., Кожан О.П. Опубл. 25.06.2011, Бюл. №12.

43. Патент 81733 Україна, МПК (2006) С 02 F 1/28, С 02 F 3/34, В 01 J 20/02, В 01 J 20/06, В 01 J 20/20, В 01 J 20/30. Адсорбент для очистки води від органічних забруднень та спосіб його одержання / Мешкова-Клименко Н.А., Гречаник С.В., Швиденко О.Г., Смолін С.К., Синельнікова А.В., Сидоренко О.С. Опубл. 25.01.2008, Бюл. №2.

44. Патент UA 113922. МПК В01J 20/30 (2006.01), С01В 32/30 (2017.01), С01В 32/336 (2017/01). Спосіб одержання активованого вугілля / Гречаник С.В., Мешкова-Клименко Н.А., Савчина Л.А., Безпояско В.О. Опубл. 27.03.2017, Бюл. №6.

45. Клименко Н.А., Астрелин И.М., Гречаник С.В., Невинная Л.В., Косогина И.В. Оценка возможностей использования в водоочистке отходов глиноземных производств в Украине. Энерготехнологии и ресурсосбережение. 2016. №2. С.62-71.

46. Гречаник С.В. Клименко Н.А., Савчина Л.А., Безпояско В.О. Особенности получения активного антрацита для очистки воды. Вопросы химии и химической технологии. 2017. Т. 1(110). С.48–56.

47. Кулишенко А.Е., Остапенко В.Т., Кравченко Т.Б., Квасница Е.А., Остапенко Р.В. Статистический анализ показателей качества днепровской воды и направления реконструкции водоочистных сооружений днепровской

водопроводной станции г. Киева // Химия и технология воды. 2011. Т. 33, № 2. С. 204 – 222.

48. Остапенко В.Т., Кулишенко А.Е., Кравченко Т.Б., Тарасевич Ю.И., Костюк В.А. Композитный коагулянт в технологии очистки воды // В кн. Доклады научно-практической конференции “Розвиток виробництва нових високоефективних коагулянтів і флокулянтів та технологій їх впровадження у практику очищення природних і стічних вод”. К: НИКТИ ГХ. 1998. - С.18–19.

49. Патент UA 29730A. МПК C02F 1/52. Спосіб одержання коагулянту / Остапенко В.Т., Тарасевич Ю.И., Кулішенко О.Ю., Поляков В.О., Кравченко Т.Б., Кольцов В.І, Бабенко В.П., Костюк В.А. Опубл. 15.11.2000, Бюл. №6.

50. Патент UA 85977. МПК (2009) C02F 9/00. Спосіб очистки воды / Гончарук В.В., Остапенко В.Т., Кулішенко О.Ю., Кравченко Т.Б., Гречаник С.В., Мешкова-Клименко Н.А., Дроздович С.Ю. Опубл. 10.03.2009, Бюл. № 5.

51. Патент UA 81375. МПК (2006) C02F 1/28, C02F 1/32, C02F 1/44, C02F 1/74. Спосіб одержання питної води. / Гончарук В.В., Кучерук Д.Д., Самсоні-Тодоров О.О., Остапенко В.Т., Кулішенко О.Ю. Опубл. 25.12.2007, Бюл. № 21.

52. Патент UA 98019. МПК B01D 36/04 (2006.01). Прояснювач / Кулішенко О.Ю., Остапенко В.Т., Кравченко Т.Б., Квасниця О.О. Опубл. 10.04.2012, Бюл. № 7.

53. Гончарук В.В. Современные проблемы технологии подготовки питьевой воды / В.В. Гончарук, Н.А. Клименко, Л.А. Савчина, Т.Л. Врубель, И.П. Козятник // Химия и технология воды. – 2006. – Т. 28, № 1. – С. 3–95.

54. Matilainen A. Removal of the Natural Organic Matter in the Different Stages of the Drinking Water Treatment Process: thesis for the degree of Doctor of Philosophy / Anu Matilainen. – Tampere, 2007. – 121 p.

55. Matilainen A. Removal of natural organic matter from drinking water by advanced oxidation processes / Anu Matilainen, Mika Sillanpää // Chemosphere. – 2010. – V. 80. – P. 351–365.

56. Sharp E.L. Seasonal variations in natural organic matter and its impact on coagulation in water treatment / E.L. Sharp, S.A. Parsons, B. Jefferson // *Science of the Total Environment*. – 2006. – V. 363. – P. 183–194.

57. Matilainen A. Natural organic matter removal by coagulation during drinking water treatment: A review / A. Matilainen, M. Vepsäläinen, M. Sillanpää // *Advanced in Colloid and Interface Science*. – 2010. – V. 159. – P. 189–197.

58. Volk C. Impact of enhanced and optimized coagulation on removal of organic matter and its biodegradable fraction in drinking water / C. Volk, K. Bell, E. Ibrahim, D. Verges, G. Amy, M. LeChevallier // *Water Research*. – 2000. – V. 34, N 12. – P. 3247–3257.

59. Page D.W. Effect of alum treatment on the trihalomethane formation and bacterial regrowth potential of natural and synthetic waters / D.W. Page, J.A. van Leeuwen, K.M. Spark, M. Drikas, N. Withers, D.E. Mulcahy // *Water Research*. – 2002. – V. 36, N 19. – P. 4884–4892.

60. Chow C.W.K. Optimized coagulation using aluminium sulfate for the removal of dissolved organic carbon / C.W.K. Chow, J.A. van Leeuwen, R. Fabris, M. Drikas // *Desalination*. – 2009. – V. 245, N 1–3. – P. 120–134.

61. Yan M. Natural organic matter (NOM) removal in a typical North-China water plant by enhanced coagulation: Targets and techniques / M. Yan, D. Wang, J. Ni, J. Qu, W. Ni, J. van Leeuwen // *Separation and Purification Technology*. – 2009. – V. 68, N 3. – P. 320–327.

62. Asami Tatsuya. Evaluation of virus removal efficiency of coagulation-sedimentation and rapid sand filtration processes in a drinking water treatment plant in Bangkok, Thailand / Tatsuya Asami, Hiroyuki Katayama, Jason Robert Torrey, Chettiyappan Visvanathan, Hiroaki Furumai // *Water Research*. – 2016. – V. 101. – P. 84–94.

63. Metcalfe D. Removal of disinfection by-product precursors by coagulation and an innovative suspended ion exchange process / D. Metcalfe, C. Rockey, B. Jefferson, S. Judd, P. Jarvis // *Water Research*. – 2015. – V. 87. – P. 20–28.

64. Zheng D. Effects of coagulation on the removal of natural organic matter, genotoxicity, and precursors to halogenated furanones / D. Zheng, R.C. Andrews, S.A. Andrews, L. Taylor-Edmonds // *Water Research*. – 2015. – V. 70. – P. 118–129.
65. Jacangelo J. G. Selected processes for removing NOM: An overview / J. G. Jacangelo, J. De Marco, D. M. Owen., S. J. Randtke // *Journal American Water Works Association*. – 1995. – V. 87. – P. 64–77.
66. Pikkarainen A.T. Pre-coagulation for microfiltration of an upland surface water / A.T. Pikkarainen, S.J. Judd, J. Jokela, L. Gillberg // *Water Research*. – 2004. – V. 38, N 2. – P. 455–465.
67. Summers R.S. Activated carbon adsorption of humic substances. II Exclusion and electrostatic interactions / R.S. Summers, P.V. Roberts // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 1998. – V. 122, N 2. – P. 382–397.
68. Graham N. J. D. Removal of humic substances by oxidation/biofiltration processes – A review / N. J. D. Graham // *Water Science and Technology*. – 1999. – V. 40, N 9. – P. 141–148.
69. Wong H. Natural organic matter and formation of trihalomethanes in two water treatment processes / H. Wong, K.M. Mok, X.J. Fan // *Desalination*. – 2007. – V. 210, N 1–3. – P. 44–51.
70. Pivokonsky M. The impact of interactions between algal organic matter and humic substances on coagulation / M. Pivokonsky, J. Naceradska, T. Brabenec, K. Novotna, M. Baresova, V. Janda // *Water Research*. – 2015. – V. 84. – P. 278–285.
71. Wilkinson K.J. Different roles of pedogenic fulvic acids and aquagenic biopolymers on colloid aggregation and stability in freshwaters / K.J. Wilkinson, A. Joz-Roland, J. Buffle. // *Limnological Oceanography*. – 1997. – V. 42, N 8. – P. 1714–1724.
72. Letterman R.D. Effect of solution chemistry on coagulation with hydrolyzed Al(III): Significance of sulfate ion and pH / R.D. Letterman, S.G. Vanderbrook // *Water Research*. – 1983. – V. 17, N 2. – P. 195–204.

73. O'Melia C.R. Removal of humic substances by coagulation / C.R. O'Melia, W.C. Becker, A. Franchi, K.K. Au // *Water Science and Technology*. – 1999. – V. 40, N 9. – P. 47–54.
74. Duan J. Coagulation by hydrolysing metal salts / J. Duan, J. Gregory // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2003. – V. 100–102. – P. 475–502.
75. Yu W. Dependence of floc properties on coagulant type, dosing mode and nature of particles / W. Yu, J. Gregory, L.C. Campos, N. Graham // *Water Research*. – 2015. – V. 68. – P. 119–126.
76. Sinha Shahnawaz. Determining the effectiveness of conventional and alternative coagulants through effective characterization schemes / Shahnawaz Sinha, Yeomin Yoon, Gary Amy, Jaekyung Yoon // *Chemosphere*. – 2004. – V. 57. – P. 1115–1122.
77. Świetlik J. Reactivity of natural organic matter fractions with chlorine dioxide and ozone / J. Świetlik, A. Dąbrowska, U. Raczyk-Stanisawiak, J. Nawrocki // *Water Research*. – 2004. – V. 38, N 3. – P. 547–558.
78. Клименко Н.А. Сезонные изменения характеристик природных 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.
79. Edzwald J.K. Enhanced coagulation: USA requirements in a broader view / J.K. Edzwald, J.E. Tobiason // *Water Science Technology*. – 1999. – V. 40, N 9. – P. 63–70.
80. Sharp E.L. The impact of seasonal variations in DOC arising from a moorland peat catchment on coagulation with iron and aluminium salts / E.L. Sharp, S.A. Parsons, B. Jefferson // *Environmental Pollution*. – 2006. – V. 140. – P. 436–443.
81. Korshin G. Absorbance spectroscopy-based examination of effects of coagulation on the reactivity of fractions of natural organic matter with varying apparent molecular weights / G. Korshin, C.W.K. Chow, R. Fabris, M. Drikas // *Water Research*. – 2009. – V. 43. – P. 1541–1548.

82. Staaks C. Coagulation assessment and optimization with a photometric dispersion analyzer and organic characterization for natural organic matter removal performance / C. Staaks, R. Fabris, T. Lowe, C.W.K. Chow, J.A. van Leeuwen, M. Drikas // *Chemical Engineering Journal*. – 2011. – V. 168, N 2. – P. 629–634.

83. Yan M. Natural organic matter removal by coagulation: effect of kinetics and hydraulic power / M. Yan, H. Liu, D. Wang, J. Ni, J. Qu // *Water Science Technology: Water Supply*. – 2009. – V. 9, N 1. – P. 21–30.

84. Qin J.J. Reservoir water treatment using hybrid coagulation-ultrafiltration / J.J. Qin, M.H. Oo, K.A. Kekre, F. Knops, P. Miller // *Desalination*. – 2006. – V. 193. – P. 344–349.

85. Mesdaghinia A. Control of disinfection by-products formation potential by enhanced coagulation / A. Mesdaghinia, M.T. Rafiee, F. Vaezi, A. Mahvi, A. Torabian, A. Ghasri // *International Journal of Environmental Science and Technology*. – 2006. – V. 2, N 4. – P. 335–342.

86. Matilainen A. Comparison of the efficiency of aluminium and ferric sulphate in the removal of natural organic matter during drinking water treatment processes / A. Matilainen, N. Lindqvist, T. Tuhkanen // *Environmental Technology*. – 2005. – V. 26, N 8. – P. 867–875.

87. Matilainen A. Removal of NOM in the different stages of the water treatment process / A. Matilainen, N. Lindqvist, S. Korhonen, T. Tuhkanen // *Environmental International*. – 2005. – V. 28. – P. 457–465.

88. Bell-Ajy K. Conventional and optimized coagulation for NOM removal / K. Bell-Ajy, M. Abbaszadegan, E. Ibrahim, D. Verges, M. LeChevallier // *Journal American Water Works Association*. – 2000. – V. 92, N 10. – P. 44–58.

89. Ghernaout Djamel. The hydrophilic/hydrophobic ratio vs. dissolved organics removal by coagulation – A review / Djamel Ghernaout // *Journal of King Saud University – Science*. – 2014. – V. 26. – P. 169–180.

90. Smith E. Optimizing treatment for reduction of disinfection by-product (DBP) formation / E. Smith, Y. Kamal // *Water Science Technology: Water Supply*. – 2009. – V. 9, N 2. – P. 191–198.

91. Gregor J.E. Optimising natural organic matter removal from low turbidity water by controlled pH adjustment of aluminium coagulation / J.E. Gregor, C.J. Nokes, E. Fenton // *Water Research*. – 1997. – V. 31, N 12. – P. 2949–2958.
92. Pernitsky D.J. Selection of alum and polyaluminium coagulants: principles and applications / D.J. Pernitsky, J.K. Edzwald // *Journal of Water Supply: Research and Technology – AQUA*. – 2006. – V. 55, N 2. – P. 121–141.
93. Satterfield Zane. Jar Testing / Zane Satterfield // *Tech Brief*. – 2005. – V. 5, N 1. – P. 1–4.
94. Smith E. Optimizing Treatment for Reduction of DBP Formation / E. Smith, Y. Kamal // *Water Science and Technology: Water Supply*. – 2009. – V. 9, N 2. – P. 191–198.
95. Линник П.Н. Гумусовые вещества в воде днепровских водохранилищ / П.Н. Линник, Т.А. Васильчук, Н.В. Болелая // *Гидробиологический журнал*. – 1995. – Т. 31, № 2. – С. 74–81.
96. Bursill D. Problems related to particulate and dissolved components in water: The importance of organic matter / D. Bursill, J. Van leeuwen, M. Drikas // *Water Science and Technology: Water Supply*. – 2002. – V. 2, N 1. – P. 155–162.
97. Raczyk-Stanisławiak J. Biodegradability of organic by-products after natural organic matter oxidation with ClO₂-case study / J. Raczyk-Stanisławiak, J. Świetlik, A. Dąbrowska, J. Nawrocki // *Water Research*. – 2004. – V. 38. – P. 1044–1054.
98. Ramseier M.K. Formation of assimilable organic carbon during oxidation of natural waters with ozone, chlorine dioxide, chlorine, permanganate, and ferrate / M.K. Ramseier, A. Peter, J. Traber, U. von Gunten // *Water Research*. – 2011. – V. 45. – P. 2002–2011.
99. Świetlik J. The influence of disinfection on aquatic biodegradable organic carbon formation / J. Świetlik, U. Raczyk-Stanisławiak, J. Nawrocki // *Water Research*. – 2009. – V. 43. – P. 463–473.
100. Matilainen A. Removal of NOM in the different stages of the water treatment process / A. Matilainen, N. Lindqvist, S. Korhonen, T. Tuhkanen // *Environmental International*. – 2002. – V. 28. – P. 457–465.

101. Roccaro P. Use of log-transformed absorbance spectra for online monitoring of the reactivity of natural organic matter / P. Roccaro, M. Yan, G.V. Korshin // *Water Research*. – 2015. – V. 84. – P. 136–143.

102. Lavonen E.E. Tracking changes in the optical properties and molecular composition of dissolved organic matter during drinking water production / E.E. Lavonen, D.N. Kothawala, L.J. Tranvik, M. Gonsior, P. Schmitt-Kopplin, S.J. Köhler // *Water Research*. – 2015. – V. 85. – P. 286–294.

103. Aschermann G. Seasonal variation of organic matter concentration and characteristics in the Maji ya Chai River (Tanzania): Impact on treatability by ultrafiltration / G. Aschermann, A. Jeihanipour, J. Shen, G. Mkongo, L. Dramas, J.-Ph. Croué, A. Schäfer // *Water Research*. – 2016. – V. 101. – P. 370–381.

104. Edzwald J.K. Surrogate parameters for monitoring organic matter and THM precursor / J.K. Edzwald, W.C. Becker, K.L. Wattier // *Journal American Water Works Association*. – 1985 – V. 77, N 4. – P. 122–131.

105. Archer A.D. SUVA and NOM Coagulation Using the ICR Database / A.D. Archer, P.C. Singer // *Journal American Water Works Association*. – 2006. – V. 98, N 2. – P. 110–115.

106. Archer A.D. Effect of SUVA and Enhanced Coagulation on Removal of TOX Precursors / A.D. Archer, P.C. Singer // *Journal American Water Works Association*. – 2006. – V. 98, N 8. – P. 97–103.

107. Szlachta M. Effect of natural organic matter removal by integrated processes: alum coagulation and PAC-adsorption / M. Szlachta, W. Adamski // *Water Science and Technology*. – 2009 – V. 59, N 10. – P. 1951–1957.

108. Sharp E.L. Impact of fractional character on the coagulation of NOM / E.L. Sharp, P. Jarvis, S.A. Parsons, B. Jefferson // *Colloid Surfaces, A*. – 2006. – V. 286, N 1/3. – P. 104–111.

109. Линник П.Н. Роль гумусовых веществ в процессах комплексообразования и детоксикации (на примере водохранилищ Днепра) / П.Н. Линник, Т.А. Васильчук // *Гидробиологический журнал*. – 2001. – Т. 37, № 4. – С. 98–112.

110. Кульский Л.А. Теоретические основы и технология кондиционирования воды / Л.А. Кульский. – Киев: Наук. думка, 1980. – 564 с.

111. Zhang Hua. Characterization of dissolved organic matter fractions and its relationship with the disinfection by-product formation / Zhang Hua, Qu Jiuhui, Liu Huijuan, Wei Dongbin // Journal of Environmental Science. – 2009. – V. 21. – P. 54–61.

112. Soh Yeow Chong. The impact of alum coagulation on the character, biodegradability and disinfection by-product formation potential of reservoir natural organic matter (NOM) fractions / Yeow Chong Soh, Felicity Roddick, John van Leeuwen // Water Science and Technology. – 2008. – V. 58, N 6. – P. 1173–1179.

114. Запольский А. К., Баран А. А. Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды. – Л.: Химия, 1987. – 204 с.

115. Кий Н. Н. Комплексная переработка сульфата железа (II) – отхода производства диоксида титана. / Автореф. дис. канд. техн. наук. - Киев, 1989. – 16с.

ДОДАТОК А

Деякі результати розрахунку загального дисперсійного аналізу

Двухфакторный дисперсионный анализ без повторений

ИТОГИ	Счет	Сумма	Среднее	Дисперсия
Строка 1	5	311,1111	62,22222	6,31E-29
Строка 2	5	57,61111	11,52222	26,10432
Строка 3	5	63,88889	12,77778	8,296296
Строка 4	5	69,55556	13,91111	5,446914
Строка 5	5	65,38889	13,07778	19,44383
Столбец 1	5	134,2222	26,84444	391,496
Столбец 2	5	120	24	458,3951
Столбец 3	5	100	20	567,9012
Столбец 4	5	106,8889	21,37778	522,7012
Столбец 5	5	106,4444	21,28889	525,4667

Дисперсионный анализ

Источник вариации	SS	df	MS	F	P-Значение	F критическое
Строки	9776,155	4	2444,039	445,9623	3,48E-16	3,006917
Столбцы	149,4795	4	37,36988	6,81886	0,00211	3,006917
Погрешность	87,68593	16	5,48037			
Итого	10013,32	24				

Рисунок А.1 – Загальний дисперсійний аналіз за показником кольоровості на модельній воді

Двухфакторный дисперсионный анализ без повторений

ИТОГИ	Счет	Сумма	Среднее	Дисперсия
Строка 1	5	249,3333	49,86667	53,17531
Строка 2	5	148,2778	29,65556	883,6056
Строка 3	5	74,77778	14,95556	29,47901
Строка 4	5	60,88889	12,17778	81,41728
Строка 5	5	106,7222	21,34444	354,9327
Столбец 1	5	134,2222	26,84444	391,496
Столбец 2	5	76,44444	15,28889	391,6889

Столбец 3	5	133,7778	26,75556	218,4346
Столбец 4	5	149,5556	29,91111	1208,953
Столбец 5	5	146	29,2	162,2123

Дисперсионный анализ

<i>Источник вариации</i>	<i>SS</i>	<i>df</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>P- Значение</i>	<i>F критическое</i>
Строки	4584,443	4	1146,111	3,737295	0,024819	3,006917
Столбцы	703,7432	4	175,9358	0,5737	0,685682	3,006917
Погрешность	4906,696	16	306,6685			
Итого	10194,88	24				

Рисунок А.2 – Загальний дисперсійний аналіз за показником кольоровості на природній воді за статичної коагуляції

Двухфакторный дисперсионный анализ без повторений

<i>ИТОГИ</i>	<i>Счет</i>	<i>Сумма</i>	<i>Среднее</i>	<i>Дисперсия</i>
Строка 1	4	2,630872	0,657718	0,019459
Строка 2	4	12,91275	3,228188	9,965857
Строка 3	4	17,36913	4,342282	7,39252
Строка 4	4	20,72483	5,181208	9,490984
Строка 5	4	30,60403	7,651007	31,97454
Столбец 1	5	9,181208	1,836242	1,327003
Столбец 2	5	40	8	26,3916
Столбец 3	5	11,24832	2,249664	0,842629
Столбец 4	5	23,81208	4,762416	11,77158

Дисперсионный анализ

<i>Источник вариации</i>	<i>SS</i>	<i>df</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>P- Значение</i>	<i>F критическое</i>
Строки	105,5356	4	26,38391	5,674405	0,008427	3,259167
Столбцы	120,7345	3	40,24482	8,65548	0,002496	3,490295
Погрешность	55,79561	12	4,649634			
Итого	282,0657	19				

Рисунок А.3 – Загальний дисперсійний аналіз за показником заліза у відстояній природній воді за статичної коагуляції

Двухфакторный дисперсионный анализ без повторений

ИТОГИ	Счет	Сумма	Среднее	Дисперсия
Строка 1	5	3,125	0,625	0,732422
Строка 2	5	105,0284	21,00569	326,3962
Строка 3	5	154,32	30,864	958,3715
Строка 4	5	240,1438	48,02875	1624,619
Строка 5	5	320,1875	64,0375	3590,238
Столбец 1	5	6,75	1,35	2,0492
Столбец 2	5	52,34375	10,46875	64,18457
Столбец 3	5	177,1484	35,42969	441,8869
Столбец 4	5	236,5625	47,3125	2748,027
Столбец 5	5	350	70	2364,99

Дисперсионный анализ

Источник вариации	SS	df	MS	F	P-Значение	F критическое
Строки	11928,59	4	2982,147	4,520133	0,012376	3,006917
Столбцы	15445,46	4	3861,365	5,85279	0,004245	3,006917
Погрешность	10555,96	16	659,7477			
Итого	37930,01	24				

Рисунок А.4 – Загальний дисперсійний аналіз за показником алюмінію у відстояній природній воді за статичної коагуляції

Двухфакторный дисперсионный анализ без повторений

ИТОГИ	Счет	Сумма	Среднее	Дисперсия
Строка 1	5	417	83,4	1,8
Строка 2	5	492,5	98,5	1535,75
Строка 3	5	150	30	255,875
Строка 4	5	134	26,8	683,075
Строка 5	5	157	31,4	845,3
Строка 6	5	232,5	46,5	977,25
Строка 7	5	313	62,6	1559,8
Столбец 1	7	206	29,42857	616,869
Столбец 2	7	278	39,71429	1584,321
Столбец 3	7	370	52,85714	1419,476
Столбец 4	7	451	64,42857	1524,952

Столбец 5	7	591	84,42857	610,369
-----------	---	-----	----------	---------

Дисперсионный анализ						
Источник вариации	SS	df	MS	F	P-Значение	F критическое
Строки	24006,07	6	4001,012	9,119239	3,04E-05	2,508189
Столбцы	12905,54	4	3226,386	7,353685	0,000515	2,776289
Погрешность	10529,86	24	438,744			
Итого	47441,47	34				

Рисунок А.5 – Загальний дисперсійний аналіз за показником кольоровості у природній воді за динамічної коагуляції

Двухфакторный дисперсионный анализ без повторений

ИТОГИ	Счет	Сумма	Среднее	Дисперсия
Строка 1	5	3,25	0,65	0,0009
Строка 2	5	17,94	3,588	3,52617
Строка 3	5	16,97	3,394	12,48748
Столбец 1	3	1,02	0,34	0,0931
Столбец 2	3	6,2	2,066667	3,501733
Столбец 3	3	6,15	2,05	3,5359
Столбец 4	3	13,1	4,366667	14,81613
Столбец 5	3	11,69	3,896667	7,859433

Дисперсионный анализ						
Источник вариации	SS	df	MS	F	P-Значение	F критическое
Строки	26,99836	2	13,49918	3,311236	0,089594	4,45897
Столбцы	31,44396	4	7,86099	1,928235	0,199127	3,837853
Погрешность	32,61424	8	4,07678			
Итого	91,05656	14				

Рисунок А.6 – Загальний дисперсійний аналіз за показником заліза у відстояній природній воді за динамічної коагуляції

Двухфакторный дисперсионный анализ без повторений

<i>ИТОГИ</i>	<i>Счет</i>	<i>Сумма</i>	<i>Среднее</i>	<i>Дисперсия</i>
Строка 1	5	0,14	0,028	0,00002
Строка 2	5	2,81	0,562	0,02277
Строка 3	5	2,35	0,47	0,17255
Строка 4	5	3,98	0,796	0,67928
Строка 5	5	9,85	1,97	0,9318
Столбец 1	5	2,19	0,438	0,18407
Столбец 2	5	2,71	0,542	0,42257
Столбец 3	5	4,95	0,99	1,41125
Столбец 4	5	2,33	0,466	0,16193
Столбец 5	5	6,95	1,39	1,42295

Дисперсионный анализ

<i>Источник вариации</i>	<i>SS</i>	<i>df</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>P- Значение</i>	<i>F критическое</i>
Строки	10,62194	4	2,655486	11,21305	0,000158	3,006917
Столбцы	3,436544	4	0,859136	3,627786	0,027477	3,006917
Погрешность	3,789136	16	0,236821			
Итого	17,84762	24				

Рисунок А.7 – Загальний дисперсійний аналіз за показником алюмінію у відстояній природній воді за динамічної коагуляції

ДОДАТОК Б

ЗАТВЕРДЖУЮ

Заст. директора ІКХХВ НАНУ,
доктор хім. наук М.В.Мельник

ПРОТОКОЛ

випробувань композиційного залізо-алюмінієвого коагулянту в технології об'ємного коагулювання дніпровської води

Ми, що нижчепідписались, від ІКХХВ НАНУ ст. наук. співр., к.т.н. Кулішенко О.Ю. та від УЕДнВС м. Києва головний технолог Авраменко Л.П. у червні 2017 року на базі лабораторії ДнВС провели дослідні випробування композиційного коагулянту (КК), отриманого кислотною обробкою «червоного шламу» вітчизняних алюмінієвих заводів.

Пробне коагулювання здійснювали на дніпровській воді з температурою 20°C, каламутністю – 2,0 мг/дм³, кольоровістю – 70 град., окиснюваністю – 14,0 мг/дм³ та рН – 8,0. Всі проби води були попередньо оброблені хлором (доза 2,5 г/м³) та амонієм (доза 0,25 г/м³). В якості коагулянтів застосовані композиційні суміші (КС) КК та сульфату алюмінію в пропорції по Fe₂O₃/Al₂O₃ – 1/1 та 1/2 (КС_{1/1} та КС_{1/2}), традиційний сульфат алюмінію (СА) та СА з флокулянтом TR 650 (доза 0,3 г/м³). Нижче наведені головні результати випробувань.

Результати пробного коагулювання

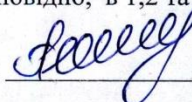
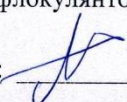
Головні реагенти	Дози* (г/м ³) і показники							
	20	40	60	80	100	120	140	160
Каламутність, мг/дм ³								
КС _{1/1}	1,2	0,75	1,0	1,2	1,5	2,3	-	-
КС _{1/2}	1,0	0,7	1,2	1,3	1,6	2,3	-	-
СА	-	-	-	-	1,3	1,2	0,95	0,9
СА + TR-650	-	-	-	-	0,8	0,7	0,6	0,5
Кольоровість**, град.								
КС _{1/1}	25/21	14/12	16/11	20/12	22/13	36/16	-	-
КС _{1/2}	22/16	12/11	15/11	18/12	21/15	32/16	-	-
СА	-	-	-	-	25/22	22/19	18/16	15/13
СА + TR-650	-	-	-	-	22/18	18/16	14/13	13/11
Окиснюваність, мг/дм ³								
КС _{1/1}	-	4,0	4,6	-	5,0	-	-	-
КС _{1/2}	-	3,9	4,4	-	5,2	-	-	-
СА	-	-	-	-	-	6,2	5,7	5,3
СА + TR-650	-	-	-	-	-	5,5	4,8	4,6
Алюміній, мг/дм ³								
КС _{1/1}	0,58	0,23	2,65	7,58	8,30	9,50	-	-
КС _{1/2}	0,61	0,31	5,36	8,15	9,60	10,0	-	-
СА	-	-	-	-	1,05	0,95	0,85	0,75
СА + TR-650	-	-	-	-	0,72	0,60	0,52	0,46

Примітки: * Дози для КС зазначені в оксидах (Fe₂O₃+Al₂O₃), для СА – по товарному продукту.

** Показники кольоровості: чисельник - нефільтрована, знаменник - фільтрована вода.

Висновки: 1. КС при оптимальній дозі 40 г/м³ (по оксидам) забезпечує не гірші органолептичні показники кольоровості та каламутності ніж СА, що подається з дозою 140-160 г/м³ (по товарному продукту).

2. При тих самих дозах КС за показниками окиснюваності та вмісту залишкового алюмінію діє, відповідно, в 1,2 та 1,5-2,0 рази ефективніше ніж СА з флокулянтом TR-650.

Від УЕДнВС:  Л.П.Авраменко Від ІКХХВ НАНУ:  О.Ю.Кулішенко

Публікації