

VILNIAUS GEDIMINO TECHNIKOS UNIVERSITETAS

Ramunė ALBREKTIENĖ

GERIAMOJO VANDENS KOKYBĖS TYRIMAI IR GERINIMO PRIEMONĖS

DAKTARO DISERTACIJA

TECHNOLOGIJOS MOKSLAI,
APLINKOS INŽINERIJA (04T)



Vilnius LEIDYKLA
TECHNIKA 2013

Disertacija rengta 2009–2013 metais Vilniaus Gedimino technikos universitete.

Mokslinis vadovas

doc. dr. Mindaugas RIMEIKA (Vilniaus Gedimino technikos universitetas,
technologijos mokslai, aplinkos inžinerija – 04T).

VG TU leidyklos TECHNIKA 2123-M mokslo literatūros knyga
<http://leidykla.vgtu.lt>

ISBN 978-609-457-473-3

© VG TU leidykla TECHNIKA, 2013
© Ramunė Albrektienė, 2013
ramune.albrektiene@vgtu.lt

VILNIUS GEDIMINAS TECHNICAL UNIVERSITY

Ramunė ALBREKTIENĖ

DRINKING WATER QUALITY RESEARCH AND IMPROVEMENT MEASURES

DOCTORAL DISSERTATION

TECHNOLOGICAL SCIENCES,
ENVIRONMENTAL ENGINEERING (04T)



Vilnius LEIDYKLA
TECHNIKA 2013

Doctoral dissertation was prepared at Vilnius Gediminas Technical University in 2009–2013.

Scientific Supervisor

Assoc Prof Dr Mindaugas RIMEIKA (Vilnius Gediminas Technical University, Technological sciences, Environmental Engineering – 04T)

Reziumė

Disertacijoje nagrinėjama geriamojo vandens kokybė bei gerinimo priemonės. Pagrindinis tyrimo objektas yra požeminis vanduo, kuriame leistinas geriamojo vandens higienos normas viršija amonio jonai, geležies, mangano ir organinių junginių koncentracijos. Disertacijos tikslas – ištirti geriamojo vandens ruošimo technologijas. Darbe sprendžiami uždaviniai: atlikti organinių junginių nustatymo metodų palyginamąją analizę, nustatyti požeminiame vandenyje esančias organinių junginių frakcijas, ištirti trijų koaguliantų efektyvumą bei filtravimo užpildų dozuoiant koaguliantą panaudojimo galimybes šalinant amonio jonus, geležies, mangano ir organinius junginius iš požeminio vandens. Gamybinėmis sąlygomis ištirti geriamojo vandens ruošimo įrenginius.

Disertaciją sudaro įvadas, trys skyriai, bendrosios išvados ir rekomendacijos, naudotos literatūros ir autoriaus publikacijų disertacijos tema sąrašas.

Įvadiniame skyriuje aptariama tiriamoji problema, darbo aktualumas, aprašomas tyrimų objektas, formuluojamas darbo tikslas ir uždaviniai, aprašoma tyrimų metodika, darbo mokslinis naujumas, darbo rezultatų praktinė reikšmė, ginamieji teiginiai. Įvado pabaigoje pristatomos disertacijos tema autoriaus paskelbtos publikacijos ir pranešimai konferencijose bei disertacijos struktūra.

Pirmasis skyrius skirtas mokslinės literatūros analizei. Pateikiami vandens kokybės parametrai ir gerinimo priemonės. Skyriaus pabaigoje formuluojamos išvados ir tikslinami disertacijos uždaviniai.

Antrame skyriuje pateiktos naudojamos vandens kokybės rodiklių nustatymo metodikos. Aprašomi filtravimo užpildų laboratorinio stendo bei geriamojo vandens ruošimo įrenginių stendo darbo gamybinėmis sąlygomis principai.

Trečiajame skyriuje pateikta organinių junginių nustatymo metodų palyginamoji analizė, organinių junginių frakcijų nustatymo tyrimų rezultatai, koaguliantų efektyvumo ir filtravimo užpildų panaudojimo galimybių tyrimų rezultatai bei geriamojo vandens ruošimo įrenginių stendo darbo gamybinėmis sąlygomis tyrimų rezultatai.

Disertacijos tema yra paskelbta 12 mokslinių straipsnių: du – mokslo žurnaluose, referuojamuose ISI Web of Science duomenų bazėje, keturi – mokslo žurnaluose, įtrauktuose į kitas duomenų bazes, vienas – konferencijų medžiagoje, referuojamoje ISI Proceedings duomenų bazėje, keturi – užsienio tarptautinių konferencijų medžiagoje, vienas – Lietuvos konferencijos medžiagoje. Disertacijos tema perskaityti vienas pranešimas respublikinėje ir penki pranešimai tarptautinėse mokslinėse konferencijose.

Abstract

The dissertation examines drinking water quality and improvement measures. The object of the work is a groundwater with ammonium ions and concentrations of iron, manganese and organic compounds that exceed permissible drinking water hygienic standards. The aim of the work is to examine drinking water treatment technologies. There are objectives: to carry out a comparative analysis of methods for organic compounds determination; to determinate organic compounds fractions in groundwater; to investigate the efficiency of three coagulants and possible applications of filter media in removal of ammonium ions, iron, manganese and organic compounds from groundwater. Under field conditions, to examine drinking water treatment technology.

The dissertation is comprised of an introduction, three chapters, conclusions and recommendations, a bibliography and a list of the author's published works. The introduction discusses the research problem and the topicality of the work; it also describes the object, formulates the aim and the objectives of the work and describes the methodology of research, scientific novelty of the work, practical value and defended propositions. In the end of the introduction, the list of published works on the topic of the dissertation by the author and the papers read in the conferences are provided as well as the structure of the dissertation.

The first chapter is the review of literature. Water quality parameters and improvement measures are provided. In the end of the chapter the conclusions are formulated and the objectives of the dissertation are revised.

The second chapter provides the methodologies for water quality parameters determination. Laboratory tests methodology for evaluation of possible applications of filter media is described and the work of the drinking water treatment plant setup under field conditions is presented.

The third chapter provides the comparative analysis of methods for organic compounds determination, the results of identification tests of organic compounds fractions, the test results of coagulants efficiency, the test results of the possible applications of filter media and the test results of the work of drinking water treatment plant setup under field conditions.

12 scientific papers have been published on the topic of dissertation: two of them in scientific journals referred in the ISI Web of Science database, four in scientific journals included in other databases, one in conference proceedings referred in the ISI Proceedings database, four in foreign international conference proceedings, one in Lithuanian conference. The results of the investigations carried out for the dissertation have been published in one national and five international scientific conferences.

Žymėjimai

Simboliai

v – filtravimo greitis, $\text{m}^3/\text{m}^2/\text{h}$;
 Q – vandens debitas, m^3/h ;
 A – filtravimo plotas, m^2 .

Santrumpos

BOA – bendroji organinė anglis.
ChDS – cheminis deguonies sunaudojimas.
Eh – oksidacijos-redukcijos potencialas.
FR – fulvo rūgštys.
IOA – ištirpusi organinė anglis.
HĮJ – hidrofiliniai įkrauti junginiai.
HNJ – hidrofiliniai neutralūs junginiai.
HR – humuso rūgštys.
OJ – organiniai junginiai.
pH – vandenilio jonų koncentracijos rodiklis.
PI – permanganato indeksas.
SHR – stipriai hidrofobinės rūgštys.
SIHR – silpnai hidrofobinės rūgštys.
Sp – spalva.
SUVA – specialioji ultravioletinės šviesos spektro sugertis.
UV₂₅₄ – ultravioletinės šviesos spektro sugertis 254 nm bangos ilgyje.

Sąvokos

Adsorbicija – medžiagos sugėrimas iš dujų arba skysčių adsorbento paviršiumi.
Aeravimas – prisotinimas oru arba deguonimi.
Alifatiniai junginiai – organiniai junginiai, kurių molekulėje nėra ciklo.
Amino rūgštys – grupė organinių junginių, kurie turi mažiausiai po vieną amino grupę bei karboksilo grupę.
Aromatiniai junginiai – junginiai, turintys benzeno arba kitokį aromatinių žiedą.
Autotrofinis – bakterijų mitybos būdas, kai iš mineralinių medžiagų yra gaminamos organinės medžiagos.
Bidentatinės ryšys – du ligandų elektronų donorinių centrų ryšiai su kompleksadariu.
Frakcionavimas – mišinio skirstymas į frakcijas.
Fulvo rūgštys – rūgštinėje ir šarminėje terpėje tirpios humuso medžiagos.
Granulimetrinė sudėtis – procentinis skirtingų matmenų dalelių kiekis birioje medžiagoje.
Heterotrofinis – bakterijų mitybos būdas, kai yra naudojamos organinės medžiagos.
Hidrofilinis junginys – junginys, kurio dispersinė fazė sąveikauja su vandeniu.
Hidrofobinis junginys – junginys, kurio dispersinė fazė nesąveikauja su vandeniu.
Hidrolizė – grįžtamoji jonų reakcija su vandeniu.
Huminai – humuso medžiagos, netirpios bet kokio pH tirpaluose.
Humuso rūgštys – rūgštinėje terpėje netirpios, o šarminėje tirpios humuso medžiagos.
Joninė jėga – jonų sąveikos elektrolito tirpale suminis rodiklis.
Karboksilinės grupė – HOOC - grupė.
Katalitinis procesas – reakcijos greitinimas katalizatoriumi.
Katijonas – jonas, turintis teigiamą krūvį.
Koloidinis tirpalas – koloidinė sistema, kurios disperguojančioji terpė – skystis.
Monodetatinis ryšys – vienas ligandų elektronų donorinių centrų ryšys su kompleksadariu.
Monomeras – junginys, kurio molekulė gali sudaryti polimero sandaros grandį.
Nitrifikacija – aerobinių mikroorganizmų sukelta amonio junginių oksidacija iki nitratų.
Nitrifikuojančios bakterijos – bakterijos, amoniaką oksiduojančios iki nitrito.
Nukleino rūgštys – biopolimerai, susidedantys iš nukleotidų.
Oksidatorius – molekulė, atomas arba jonas, prisijungiantis elektronus.
Oligomerai – mažo polimerizacijos laipsnio junginys.
Polidispersinis junginys (polidispersiškumas) – įvairių matmenų dalelių sistemoje junginys.
Polimerinė struktūra – struktūra, sudaryta iš makromolekulių.
Polimerizavimas – monomero ar monomerų mišinio virtimas polimeru.
Redukcinė aplinka – elektronų prijungimo aplinka.
Vandenspara – vienalytė arba nevienalytė uolienu storymė, nelaidi arba mažai laidus vandeniui.
Zolis – koloidinė sistema, kurios dispersinė terpė – skystis, o dispersinė fazė – kietoji medžiaga.

Turinys

IVADAS	1
Problemos formulavimas	1
Darbo aktualumas	2
Tyrimų objektas	3
Darbo tikslas	3
Darbo uždaviniai	3
Tyrimų metodika	4
Darbo mokslinis naujumas	4
Darbo rezultatų praktinė reikšmė	4
Ginamieji teiginiai	5
Darbo rezultatų aprobavimas	5
Disertacijos struktūra	6
Padėka	6
1. VANDENS KOKYBĖS GERINIMO PRIEMONIŲ ANALIZĖ.....	7
1.1. Geležies, mangano junginiai ir amonio jonai požeminiame vandenyje	7
1.2. Organiniai junginiai vandenyje	9
1.3. Kiekybiniai organinių junginių nustatymo metodai	15
1.4. Organinių junginių šalinimas iš paviršinio vandens naudojant koaguliaciją.....	17
1.5. Amonio jonų, geležies ir mangano junginių šalinimas iš požeminio vandens ...	24
1.6. Pirmojo skyriaus išvados ir disertacijos uždavinių formulavimas	31
2. GERIAMOJO VANDENS KOKYBĖS IR RUOŠIMO ĮRENGINIŲ TYRIMŲ METODIKOS	33
2.1. Organinių junginių nustatymo metodikos	33
2.2. Organinių junginių frakcijų nustatymo tyrimų metodika	35
2.3. Koaguliacijos proceso laboratorinių tyrimų metodika	37
2.4. Filtravimo užpildų gerinant požeminio vandens kokybę tyrimų metodika	39

2.5. Geriamojo vandens ruošimo įrenginių stendas ir tyrimų metodika	41
2.6. Statistinis duomenų apdorojimas.....	45
2.7. Antrojo skyriaus išvados	46
 3. GERIAMOJO VANDENS KOKYBĖS IR RUOŠIMO ĮRENGINIŲ TYRIMŲ REZULTATAI.....	49
3.1. Organinių junginių nustatymo metodų lyginamosios analizės rezultatai	49
3.2. Organinių junginių frakcijų nustatymo tyrimų rezultatai	54
3.3. Koaguliacijos proceso tyrimų rezultatai	59
3.4. Filtravimo užpildų efektyvumo tyrimų rezultatai.....	66
3.5. Vandens ruošimo įrenginių tyrimų rezultatai	74
3.6. Pasiūlyta geriamojo vandens ruošimo technologija	90
3.7. Trečiojo skyriaus išvados	97
 BENDROSIOS IŠVADOS IR REKOMENDACIJOS	99
 LITERATŪRA IR ŠALTINIAI	101
 AUTORIAUS PUBLIKACIJŲ DISERTACIJOS TEMA SĄRAŠAS	111

Content

INTRODUCTION	1
Problem of the work	1
Topicality of the work	2
Object of reserach	3
Aim of the work	3
Tasks of the work	3
Methodology of research.....	4
Scientific novelty of the work	4
Practical value of the work results	4
Defended propositions	5
Approbation of the work results	5
The scope of the dissertation.....	6
Acknowledgement.....	6
1. ANALYSIS OF WATER QUALITY IMPROVEMENT MEASURES.....	7
1.1. Iron, manganese compounds and ammonium ions in groundwater	7
1.2. Organic compounds in water.....	9
1.3. Quantitative determination methods of organic compounds	15
1.4. Removal of organic compounds from surface water by coagulation process	17
1.5. Removal of ammonium, iron and manganese compounds from groundwater ...	24
1.6. The first chapter conclusions and formulation of the dissertation tasks.....	31
2. DRINKING WATER QUALITY AND TREATMENT PLANTS RESEARCH	
METHODOLOGIES.....	33
2.1. Methods of organic compounds determination	33
2.2. Methods of organic compounds fractions determination	35
2.3. Laboratory research methods of coagulation process.....	37
2.4. Research methods for filter media evaluation	39

2.5. Drinking water treatment technology setup and research methods	41
2.6. Statistical data evaluation.....	45
2.7. The second chapter conclusions	46
 3. DRINKING WATER QUALITY AND TREATMENT PLANTS STUDIES	
RESULTS	49
3.1. Comparative tests results of methods for organic compounds determination	49
3.2. Research results of organic compounds fractions determination	54
3.3. Research results of coagulation process	59
3.4. Research results of filter media efficiency	66
3.5. Research results of drinking water treatment technology setup	74
3.6. Proposed drinking water treatment technology	90
3.7. The third chapter conclusions	97
 GENERAL CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	99
 REFERENCES	101
 LIST OF THE AUTHOR'S SCIENTIFIC PUBLICATIONS ON THE DISSERTATION TOPIC	111

Ivadas

Problemos formulavimas

Vanduo vienas iš pagrindinių žmogaus gyvybę palaikančių elementų, todėl svarbu, kad geriamojo vandens būtų pakankamai ir geros kokybės. Lietuvos gyventojams centralizuotai tiekimas tik požeminis vanduo. Apie 87 % išžvalgyto gėlo požeminio vandens išteklių geležies junginių koncentracija viršija leistinas Lietuvos higienos normas HN 24:2003 „Geriamojo vandens saugos ir kokybės reikalavimai“ (200 µg/l) (Diliūnas *et al.* 2006; Gražulevičienė ir Balčius 2009). Esant didelėms geležies junginių koncentracijoms požeminiame vandenyje, amonio jonų ir mangano junginių koncentracijos taip pat viršija leistinas higienos normas (0,5 mg/l ir 50 µg/l). Šie junginiai neefektyviai šalinami naudojant įprastines amonio jonų, geležies ir mangano junginių šalinimo iš požeminio vandens technologijas (vandens aeravimą ir filtravimą per grūdėtus filtravimo užpildus) (Štembal *et al.* 2005; Hanbay *et al.* 2009), kai požeminiame vandenyje yra didelės organinių junginių koncentracijos ($PI > 5,0 \text{ mgO}_2/\text{l}$) ir didelis vandens spalvos intensyvumas ($Sp > 30 \text{ mgPt/l}$) (Sakalauskas *ir kt.* 2007). Esant didelėms organinių junginių koncentracijoms vandenyje ant filtravimo užpildų grūdelių paviršiaus susidaro hidrofobinė plėvelė, kuri įprastinio plovimo būdu sunkiai pašalinama (Крайнов *et al.* 2001; Valentukevičienė *et al.* 2004). Dėl šios plėvelės susidarymo sutrinka amonio

jonų, geležies ir mangano junginių šalinimas iš vandens. Organiniai junginiai pirmiausiai įsisavina deguonį, kuris reikalingas tolimesniam geležies junginių, amonio jonų ir mangano junginių oksidavimui. Metalai gali sudaryti kompleksinius organinius junginius (Knocke *et al.* 1992; Thorn and Mikita 1992; Munter *et al.* 2011). Geležies kompleksinių organinių junginių šalinimas komplikuojasi, jie nepašalinami taikant tik aeravimą ir filtravimą pro grūdėtus užpildus (Klimas 2006). Organiniai junginiai sąlygoja vartojimui nepriimtina vandens skonį ir kvapą (Eikebrrrok and Saltnes 2001). Ištirpę organiniai junginiai vykdant dezinfekavimo procesą sudaro dezinfekavimo šalutinius junginius, tokius kaip haloacetatinė rūgštis ir trihalometanai (Janhom *et al.* 2005; Musikavong *et al.* 2005). Didžioji jų dalis yra farmakologiškai aktyvūs, turi kenksmingų žmogaus organizmui savybių (Richardson *et al.* 2003; Krasner *et al.* 2006). Kai požeminiame vandenyje yra organinių junginių, amonio jonai, geležies ir mangano junginiai efektyviai šalinami taikant cheminius vandens ruošimo metodus (Rehman and Beg 1990; Sakalauskas *ir kt.* 2007). Taikant cheminius vandens ruošimo metodus, technologijoje naudojami įvairūs cheminiai reagentai (koagulantai, oksidatoriai, rūgštys ir šarmai) (Potgieter 2004). Naudojant cheminius reagentus vandens ruošimo procesas tampa sudėtingesnis, reikalaujantis didesnių investicijų, eksploatavimo išlaidų (cheminiai reagentai, reagentų talpos, reagentų dozavimo įranga). Požeminis vanduo naudojamas geriamojo vandens ruošimui, todėl reikia naudoti tokius vandens ruošimo metodus, kuriuose būtų naudojama kuo mažiau papildomų cheminių reagentų.

Darbo aktualumas

Remiantis 2009 metų Valstybinės maisto ir veterinarijos tarnybos duomenimis 718 Lietuvos vandenviečių leistinas higienos normas viršija geležies junginių koncentracijos, 462 vandenvietėse – amonio jonų koncentracijos, 165 vandenvietėse – mangano junginių koncentracijos ir 30 vandenviečių organinių junginių koncentracijos ir spalvos intensyvumas. Padidėjusios organinių junginių koncentracijos požeminiame vandenyje dažniausiai pasitaiko III grupės (atvirose) vandenvietėse. Tai padidintos rizikos vandenvietės. Jų eksploatuojami vandeningieji sluoksniai turi ryšį su paviršinio vandens šaltiniais ir pasipildo atvirų telkinių vandeniu arba atmosferos krituliais (HN 44:2006). Todėl šiose vandenvietėse turi būti sukonstruoti vandens ruošimo įrenginiai, kurie šalintų organinius junginius, geležies ir mangano junginius, bei amonio jonus iš požeminio vandens. Ši problema ypač aktuali Kuršių nerijos gyventojams bei kurorto svečiams. Nidos ir Preilos miestų vandenvietėse veikia vandens ruošimo įrenginiai, kurie turėtų šalinti organinius junginius, geležies ir

mangano junginius bei amonio jonus. Tačiau neefektyviai šalinami amonio jonai, jų koncentracija paruoštame vandenyje viršija leistinas higienos normas ir technologijoje naudojama daug įvairių cheminių reagentų (oksidatorių, koagulantų, rūgščių ir šarmų).

Mokslininkai nagrinėja kaip ruošiamas geriamasis vanduo: iš paviršinio vandens šalinant organinius junginius (Odeggaard 2010), iš požeminio vandens šalinant geležies, mangano junginius ir amonio jonus (Tekerlekopoulou and Vayenas 2008) ir geležies kompleksinius organinius junginius (Munter *et al.* 2008). Tačiau trūksta literatūros apie geriamojo vandens ruošimo technologijas, kuriose iš požeminio vandens būtų kompleksiskai šalinami visi šie junginiai.

Tyrimų objektas

Darbo tyrimų objektas – požeminis vanduo, kuriame leistinas geriamojo vandens higienos normas viršija amonio jonai, geležies, mangano ir organinių junginių koncentracijos.

Darbo tikslas

Darbo tikslas – ištirti geriamojo vandens ruošimo technologijas, iš požeminio vandens šalinančias amonio jonus, geležies, mangano ir organinius junginius, naudojant minimalų reagentų kiekį.

Darbo uždaviniai

Darbo tikslui pasiekti reikia išspręsti šiuos uždavinius:

1. Išnagrinėti pasaulyje naudojamas vandens ruošimo technologijas, kuriose šalinami amonio jonai, geležies, mangano ir organiniai junginiai.
2. Eksperimentiškai palyginti įprastinius kiekybinius organinių junginių nustatymo metodus su vandens spalvos nustatymo metodu bei organinių junginių ultravioletinės šviesos spektro 254 nm bangos ilgyje sugerties metodu ir ištirti šių metodų taikomumą kiekybiniam organinių junginių koncentracijos nustatymui požeminiame vandenyje.
3. Nustatyti požeminiame vandenyje esančių organinių junginių frakcijas.
4. Ištirti koagulantų: aliuminio sulfato, polialiuminio chlorido ir geležies chlorido naudojimo efektyvumą šalinant amonio jonus, geležies, mangano ir organinius junginius iš požeminio vandens.

5. Ištirti filtravimo užpildų (kvarcinio smėlio, kvarcinio smėlio su oksiduojančiomis bakterijomis, Birm ir ceolito) dozuojančią koaguliantą panaudojimo galimybes šalinant amonio jonus, geležies, mangano ir organinių junginius iš požeminio vandens.
6. Gamybinėmis sąlygomis ištirti geriamojo vandens ruošimo technologiją, kuri iš požeminio vandens kompleksiskai šalintų amonio jonus, geležies, mangano ir organinius junginius.

Tyrimų metodika

Darbe naudojamos standartinės ir specifinės vandens kokybės rodiklių nustatymo metodikos. Naudojami filtravimo užpildų tyrimų laboratorinis stendas bei geriamojo vandens ruošimo technologijos stendas, kuriame atlikti tyrimai gamybinėmis sąlygomis.

Darbo mokslinis naujumas

Darbo naujumas – ištirtos ir pasiūlytos trijų filtravimo pakopų su aeravimu bei koagulianto įterpimu geriamojo vandens ruošimo technologijos, kompleksiskai šalinančios amonio jonus, geležies, mangano ir organinius junginius iš požeminio vandens.

Darbo rezultatų praktinė reikšmė

Remiantis atliktų tyrimų rezultatais pasiūlyta greita ir paprasta organinių junginių nustatymo metodika, tinkanti požeminiam vandeniui. Pasiūlytos trijų filtravimo pakopų su aeracija bei koagulianto įterpimu geriamojo vandens ruošimo technologijos, kompleksiskai šalinančios amonio jonus, geležies, mangano ir organinius junginius iš požeminio vandens. Šios technologijos gali būti taikomos III grupės (atvirose) Lietuvos ir užsienio valstybių vandenvietėse, kurių požeminiame vandenyje leistinas geriamojo vandens higienos normas viršija amonio jonai, geležies, mangano ir organinių junginių koncentracijos.

Ginamieji teiginiai

1. Organinių junginių ultravioletinės šviesos spektro 254 nm bangos ilgyje sugerties ir vandens spalvos nustatymo metodai yra taikytini kiekybiniam organinių junginių nustatymui požemiame vandenyje.
2. III grupės (atvirųjų) ir II grupės (pusiau uždarytųjų) vandenviečių požeminiame vandenyje didžiausią organinių junginių dalį sudaro stipriai hidrofobinių rūgščių frakcija, kuri efektyviai pašalinama koaguliacijos metodu.
3. Geležies ir organinius junginius efektyviausiai šalina koaguliantas – polialiuminio chloridas.
4. Geriamojo vandens ruošimo technologija, susidedanti iš trijų laipsnių filtravimo, atviros ir uždaros aeracijos, bei koaguliacijos, kompleksiskai pašalina amonio jonus, geležies, mangano ir organinius junginius iš požeminio vandens iki leistinų higienos normų reikalavimų.

Darbo rezultatų apibavimas

Disertacijos tema yra paskelbta 12 mokslinių straipsnių: du – mokslo žurnaluose, referuojamuose ISI Web of Science duomenų bazėje (Valentukevičienė ir Albrektienė 2012; Albrektienė *et al.* 2012), keturi – mokslo žurnaluose, įtrauktuose į kitas duomenų bazes (Albrektienė ir Rimeika 2010; 2011, Albrektienė *et al.* 2011, 2013), vienas – konferencijų medžiagoje, referuojamoje ISI Proceedings duomenų bazėje (Albrektienė *et al.* 2011), vienas – Lietuvos konferencijos medžiagoje (Albrektienė ir Rimeika 2010), keturi – užsienio tarptautinių konferencijų medžiagose (Albrektienė *et al.* 2010; Baranovskaitė ir Albrektienė 2011; Albrektienė *et al.* 2012, 2012).

Disertacijos tema perskaityti 6 pranešimai Lietuvos ir užsienio konferencijose:

Lietuvos jaunųjų mokslininkų konferencija „Mokslas – Lietuvos ateitis“, 2010 m. Vilnius;

7th International Conference „ECO-TECH 2010“, 2010 m. Kalmar, Švedija;

8th International Conference „Environmental Engineering“, 2011 m. Vilnius;

8th International youth science environmental forum of Baltic region countries „ECOBALTICA“, 2011 m. Sankt Peterburgas, Rusija;

8th International Conference „ECO-TECH 2012“, Kalmar, Švedija;
IX International Scientific Conference of Faculty of Civil Engineering
of TUKE, 2012 m. Košicė, Slovakija.

Disertacijos struktūra

Disertaciją sudaro įvadas, trys skyriai, bendrosios išvados ir rekomendacijos.

Darbo apimtis – 112 puslapių, panaudota 16 numeruotų formulių, 52 paveikslai ir 19 lentelių. Rašant disertaciją buvo panaudota 113 literatūros šaltinių.

Padėka

Dėkoju hidrogeologui Algirdui Mališauskui už praktinius patarimus ir pagalbą imant vandens mėginius.

Nuoširdžiai dėkoju doc. dr. Juozui Jankauskui už patarimus ir pagalbą atliekant tyrimus.

Nuoširdi padėka doc. dr. Laimutei Salickaitei-Bunikienei, doc. dr. Elenai Zalieckienei ir Vilmatei Karlavičienei už nuolatinį dėmesį ir moralinę pagalbą.

Nuoširdi padėka Norvegijos mokslų ir technologijos universiteto hidraulikos ir aplinkos inžinerijos katedros darbuotojams: prof. dr. Sveinung Sagrov, prof. dr. Stein Wold Osterhus, doc. dr. Cynthia Halle, ir dr. Thomas Meyn už šiltą priėmimą ir pagalbą stažuotės metu.

Dėkoju UAB „Ukmergės vandenys“ laboratorijos vedėjai Eolelijai Česnaitienei už pagalbą atliekant tyrimus.

Dėkoju UAB „Vilniaus vandenų“ darbuotojams už įvairią pagalbą ir geriamojo vandens laboratorijos vadovei Gražinai Jurgelevičiūtei bei kolektyvui už supratimą, pagalbą, paramą ir galimybę atlikti vandens tyrimus.

Nuoširdi padėka UAB „Neringos vandenys“ vadovui Ričardui Gubinui už suteiktą galimybę atlikti tyrimus gamybinėmis sąlygomis Nidos miesto vandenvietėje. Didžiausia padėka inžinierei-technologei Renatai Jakienei bei puikiai jos darbuotojų komandai už pagalbą atliekant tyrimus.

Ypatingą padėką reikiu savo vadovui doc. dr. Mindaugui Rimeikai už pasitikėjimą ir pagalbą atliekant tyrimus bei rašant disertaciją.

Nuoširdžiai dėkoju savo tėveliams ir visai šeimai už palaikymą ir tikėjimą manimi.

Ypatingai dėkoju savo vyrui Tomui už visokeriopą pagalbą rašant disertaciją ir už moralinį palaikymą.

Vandens kokybės gerinimo priemonių analizė

Šiame skyriuje pateikiama kokiuose junginiuose požeminiame vandenyje egzistuoja geležis ir manganas. Kokie būdai ir technologijos naudojami amonio jonų, geležies ir mangano junginių šalinimui iš požeminio vandens. Nagrinėjama kokie organiniai junginiai įtakoja amonio jonų, geležies ir mangano junginių šalinimą, bei kaip šie junginiai nustatomi. Aprašoma kaip šalinami organiniai junginiai iš paviršinio vandens naudojant koaguliaciją.

1.1. Geležies, mangano junginiai ir amonio jonai požeminiame vandenyje

Pagrindiniai geležies junginių šaltiniai Lietuvoje yra priemolis ir karbonatinės uolienos (Diliūnas *et al.* 2006). Geležies junginių stabilumas ir įvairių junginių formavimasis priklauso nuo deguonies koncentracijos vandeningame sluoksnyje ir jo pasipildymo galimybės, nuo karbonatinės pusiausvyros pokyčių (anglies dvideginio (CO_2), anglirūgšties (H_2CO_3) koncentracijų vandenyje), sulfatų redukcijos (sieros vandenilio (H_2S) koncentracijos), organinių junginių koncentracijos ir jų rūšies, katijonų mainų,

fosforo junginių, geležbakterių, taip pat uolienuų tirpumo (Diliūnas *et al.* 2006; Klimas 2006). Taip pat geležies junginių formavimasi ir stabilumą lemia Lietuvos kvartero nuosėdų vandeningojo sluoksnio ir atmosferos ryšys. Pagal šį kriterijų yra išskiriamos trys hidrogeologinės sistemos: uždarnosios (I), pusiau uždarnosios (II) ir atvirosios (III). Pusiau uždaros vandenvietės, kurios skirstomos į pogrupius: uždaresnės daugiasluoksnėse storymėse (IIa¹), uždaresnės prieupinės (IIa²), atviresnės daugiasluoksnėse storymėse (IIb¹) ir atviresnės prieupinės (IIb²). Atviros vandenvietės, kurios skirstomos į pogrupius: gruntinės (IIIa), krantinės (IIIb¹) ir infiltracinės (IIIb²). IIIa pogrupiui priskiriamos vandenvietės, įrengtos neapribotuose gruntinio vandens sluoksniuose. Gėlo vandens vandenviečių eksploatacinius išteklius sudaro tik gruntinio vandens srautas ir atmosferiniai krituliai, o mineralinio vandens eksploatacinius išteklius formuoja dar ir iš gilesnių sluoksnių atitekančias mineralinis vanduo. IIIb¹ ir IIIb² pogrupiams priskiriamos atviros krantinės gėlo bei mineralinio vandens ir infiltracinės gėlo vandens vandenvietės – tai padidintos rizikos vandenvietės. Jų eksploatuojami vandeningieji sluoksniai tiesiogiai arba per išsipleišėjusias vandensparas turi ryšį su paviršinio vandens šaltiniais, pasipildo atvirų telkinių vandeniu arba atmosferos krituliais (HN 44:2006). Šiose vandenvietėse dažnai būna didelės organinių junginių koncentracijos, todėl sudėtingėja geležies šalinimas iš požeminio vandens, nes geležis sudaro kompleksinius organinius junginius (Крайнов *et al.* 2001). Uždaroje hidrogeologinėse sistemose didėja vandens druskingumas, didėja ištirpusių junginių koncentracija, taip pat daugėja geležbakterių, dėl šių priežasčių mažėja ištirpusio deguonies kiekis vandenyje ir didėja geležies koncentracija. Uždaroje hidrogeologinėse sistemose yra didelės CO₂ koncentracijos, deguonį suvartoja organiniai junginiai ir geležbakterės. Todėl pagrindinės geležies formos yra Fe²⁺ ir FeHCO₃. Vandenyje, kuriame yra mažai ištirpusio deguonies apie 40–60 % divalentės geležies yra karbonatų junginiuose (Diliūnas *et al.* 2006). Uždaroje hidrogeologinėse sistemose geležies koncentracija yra nuo 0,3 iki 3,0 mg/l (Klimas 2006). Pusiau atvirose hidrogeologinėse sistemose anglies dvideginio (CO₂) koncentracija yra apie 40 mg/l, todėl likęs deguonis padidina geležies koncentraciją. Šiose vandenvietėse geležies koncentracija siekia 0,4–1,1 mg/l. Geležies junginiai, vyraujantys šiose vandenvietėse yra Fe²⁺, Fe(OH)₃ ir FeHCO₃.

Azoto junginiai (amonis, nitritai, nitratai) į paviršinį ir gruntinius vandenis patenka dėl gyvybinės medžiagų apykaitos, žemdirbystės, pramonės vyksmų ir rodo galimą taršą nuotekomis ir bakterijomis. Paviršiniui vandeniui skverbiantis gilyn į žemės sluoksnius, neprieinamus orui, ir biologiniams vyksmams išeikvojus visą ištirpusį deguonį, prasideda nitratų ir nitritų skaidymas. Atskeltas deguonis paprastai suvartojamas hidrokarbonatų ir anglies dioksido darybai, o azotą vandenilis toliau redukuoja iki amonio. Taigi giliau slūgstančių vandeningųjų sluoksnių požeminiame vandenyje esantis amonis yra

kitos prigimtios – mineralinis darinys, todėl nėra taršos rodiklis (Klimas 2006; Sakalauskas *ir kt.* 2007; Wielen *et al.* 2009; Mažeikienė *ir kt.* 2010). Amonio jonai (NH_4^+) yra pusiausvyroje su amoniaku (NH_3). Nuo vandens pH priklauso, kokia forma junginiai egzistuos: kai vandens pH rodiklis mažesnis už 7,0, tai vandenyje dominuoja amonio jonai, pH rodiklio reikšmei pakilus virš 12,0, susidaro dujinis amoniakas (Sakalauskas *ir kt.* 2007).

Požeminiuose vandenyse manganas dažniausiai būna ištirpusių divalenčio manganų druskų formose. Vandenyje ištirpusio oro deguonies veikiamas divalentis manganas lėtai oksiduojasi į trivalentį ar keturvalentį. Trivalentis ir keturvalentis manganas hidrolizuojasi sudarydamas atitinkamus manganų hidroksidus $\text{Mn}(\text{OH})_3$ ir $\text{Mn}(\text{OH})_4$, kurių tirpumas vandenyje esant $\text{pH} > 7,0$ yra mažesnis negu 0,01 mg/l, todėl šie manganų junginiai išsiskiria drumzlėmis ir pašalinami nusodinimo bei filtravimo metodais. Divalentčio manganų oksidacijos deguonimi ištirpusiu vandenyje greitis labai priklauso nuo vandens pH rodiklio vertės. Kai vandens pH rodiklio reikšmė mažesnė už 8,0, divalentis manganas, neveikiant katalizatoriams, praktiškai nesioksiduoja. Oksidacijos ištirpusiu vandenyje deguonimi procesas yra pakankamai greitas, kai vandens pH rodiklio reikšmė didesnė už 9,5. Divalentčio manganų oksidavimo metu naudojant katalizatorius gali susidaryti aukštesnio valentingumo manganų oksidai. Kai požeminio vandens pH rodiklio reikšmė mažesnė už 7,5, net dalyvaujant katalizatoriams, divalentčio manganų oksidacija ištirpusiu deguonimi nevyksta. Tais atvejais divalentčio manganų oksidavimui naudojami stipresni už deguonį oksidatoriai: chloras, kalio permanganatas, ozonas ir kt. (Sakalauskas *ir kt.* 2007).

1.2. Organiniai junginiai vandenyje

Amonio jonų, geležies ir manganų junginių šalinimui iš požeminio vandens labiausiai trukdo organiniai junginiai, o tiksliau fulvo ir humuso rūgštys. Lietuvos požeminiame vandenyje humuso rūgščių koncentracija yra 0,02–0,08 mg/l, kartais siekia iki 0,8–1,0 mg/l (Diliūnas, Jurevičius 1998). Gamtiniai organiniai junginiai yra netirpūs, tirpūs ir koloidinės formos (Salickaitė-Bunikienė, Bunikis 2006). Gamtinius organinius junginius, kurių yra tiek požeminiame vandenyje, tiek ir paviršiniame, sudaro kompleksinis heterogeninis mišinys, kuriame yra humuso ir fulvo rūgštys, mažo molekulinio svorio organinės rūgštys, karbohidratai, proteinai ir kitos junginių klasės (Nystrom *et al.* 1996; Yuan and Zydney 1999; Her *et al.* 2003). Kokios organinių junginių frakcijos vyrauja vandenyje taip pat priklauso nuo vandens šaltinio (Wong *et al.* 2002). Organiniai junginiai skirstomi į dvi svarbiausias junginių klases: nehumusines medžiagas, tokias kaip baltymai, polisacharidai, nukleino rūgštys,

amino rūgštys ir t.t., ir humusines medžiagas (Fabris *et al.* 2008). Humusinės medžiagos skirstomos į humuso rūgštis, fulvo rūgštis ir huminus (Donisa *et al.* 2003). Nuo 40 iki 80 % tirpių ir koloidinių organinių junginių sudaro humusinės medžiagos (Muller *et al.* 2004), būtent humuso ir fulvo rūgštys. Šios humusinės medžiagos susidaro yrant augalams ir organizmams (Steffen *et al.* 2002).

Nustatyta, kad naudojant organinių junginių fizikinį ir cheminį frakcionavimą esant skirtingoms pH rodiklio reikšmėms, organinius junginius galima suskirstyti į hidrofobinius ir hidrofilinius (Ma *et al.* 2001; Leenheer 2004). 1.1 lentelėje pateikta organinių junginių frakcijų klasifikacija.

1.1 lentelė. Organinių junginių frakcijos

Table 1.1. Fraction of organics compounds

Frakcija	Organinių junginių klasė	Autorius
Hidrofobinė frakcija		
Hidrofobinės rūgštys	Fulvo rūgštys, C ₅ -C ₉ alifatinės karboksilinės rūgštys, 1- ir 2- žiedų aromatinės karboksilinės rūgštys, 1- ir 2- žiedų fenoliai	Leenheer 1981; Marhaba <i>et al.</i> 2000; Barber <i>et al.</i> 2001; Aiken <i>et al.</i> 1992.
Hidrofobinės bazės	Dalis humusinių medžiagų, sulaikytų XAD-8 dervomis, kaip pH 7, 1- ir 2- aromatiniausių žiedus turintys junginiai, išskyrus priridina, protonizuoti junginiai.	Leenheer 1981; Marhaba <i>et al.</i> 2000; Barber <i>et al.</i> 2001
Hidrofilinės frakcijos		
Hidrofilinės rūgštys	> C ₅ alifatinės karboksilinės rūgštys, polifunkcinės karboksilinės rūgštys, įvairių hidroksi rūgščių mišinys.	Leenheer 1981; Marhaba <i>et al.</i> 2000; Barber <i>et al.</i> 2001; Aiken <i>et al.</i> 1992.
Hidrofilinės bazės	Amfoteriniai protonizuoti junginiai, turintys alifatinės amino rūgštis, amino cukrus, peptidai, proteinai, < C ₉ alifatiniai aminai, piridinas	Leenheer 1981; Marhaba <i>et al.</i> 2000; Barber <i>et al.</i> 2001
Hidrofiliniai neutralūs junginiai	Trumpas grandinės turintys alifatiniai aminai, alkoholiai, aldehydai, esteriai, ketonai, < C ₅ alifatiniai amidai, polifunkciniai alkoholiai, karbohidratai, cikliniai amidai, polisacharidai (55–85 % nustatytų junginių po pirolizės buvo polisacharidai)	Leenheer 1981; Marhaba <i>et al.</i> 2000; Barber <i>et al.</i> 2001; van Leeuwen <i>et al.</i> 1999

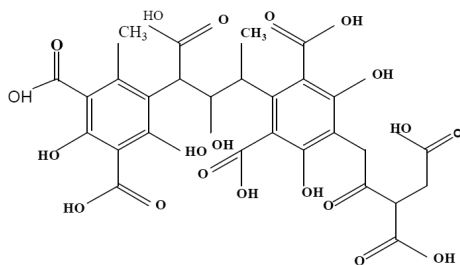
Chow ir kolegos (2004) pateikė frakcionavimo tyrimų duomenis, kuriuose naudojant tris skirtingas dervas: DAX-8, XAD-8 ir IRA-958, organiniai

junginiai suskirstomi į keturias frakcijas: stiprių hidrofobinių rūgščių (SHR), silpnai hidrofobinių rūgščių (SIHR), hidrofilinių įkrautų junginių (HĲ) ir hidrofilinių neutralių junginių (HNJ). Buchanan su kolegomis (2005) teigia, kad pagal šias frakcijas galima nustatyti, kokios funkcinės grupės vyrauja tam tikroje frakcijoje, pvz. Hidrofobinėse frakcijose vyrauja labiau aromatiniai junginiai nei hidrofilinėse. Croue (1999) teigia, kad didesnę molekulinę masę ir daugiau aromatinių žiedų turintys organiniai junginiai yra labiau hidrofobiniai.

Ratnaweera ir kiti (1999) savo tyrimuose nustatė, kad 40 % vandens spalvos sudaro organinių junginių frakcija, kurių molekulių dydis yra mažesnis nei 10 kD, apie 1/3 spalvos vandeniui suteikia frakcija, kurios molekulių dydis yra didesnis už 50 kD. Šie organiniai junginiai sąlygoja nepriimtina vartojimui vandens skonį ir kvapą (Eikebrrrok and Saltnes 2001). Ištirpę organiniai junginiai vykdant dezinfekavimo procesą sudaro dezinfekavimo šalutinius junginius, tokius kaip haloacetatinė rūgštis ir trihalometanai (Janhom *et al.* 2005; Musikavong *et al.* 2005). Didžioji jų dalis yra farmakologiškai aktyvūs, turi kancerogeninių žmogaus organizmui kenksmingų savybių (Richardson *et al.* 2003; Krasner *et al.* 2006).

Baigorri su kolegomis (2007) atlikę tyrimus branduoliniu magnetiniu rezonansu nustatė, kad didžiausios molekulės yra fulvo rūgštys, mažesnės – rudosios humusinės rūgštys ir mažiausios pilkosios humusinės rūgštys.

Šarmuose tirpi, bet rūgštyse netirpi humusinės medžiagos frakcija pavadinta humuso rūgštimi (Koopal *et al.* 2001).



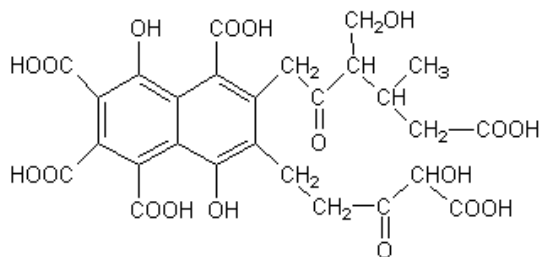
1.1 pav. Humuso rūgšties struktūros modelis (Rahman *et al.* 2010)

Fig. 1.1. Model of humic acid structure (Rahman *et al.* 2010)

Humuso rūgštis, kurios molekulinė masė didesnė nei 2000 g/mol, dažniausiai yra koloidinės formos ir humusinė rūgštis yra tipiškas zolis, kuris iškrenta į nuosėdas. Elektroninis mikroskopo stebėjimas atskleidė, kad humuso dirvožemio rūgštys turi polimerinę struktūrą, susidarančią iš benzeno žiedų, grandinių ir funkcinių grupių (Fuentes *et al.* 2007; Baigorri *et al.* 2008). Jų makromolekulių dydžiai gali svyruoti nuo 60-500 Å (Pena-Mendez *et al.* 2005).

Didelė dalis deguonies humuso rūgštyse yra kaip struktūrinis branduolio komponentas (Pena-Mendez *et al.* 2005).

Fulvo rūgštys – humusinės medžiagos frakcija, kuri yra tirpi vandenyje esant bet kokioms pH rodiklio reikšmėms.



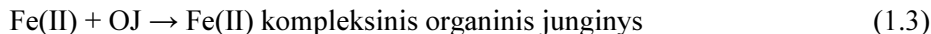
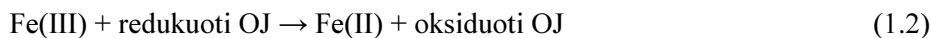
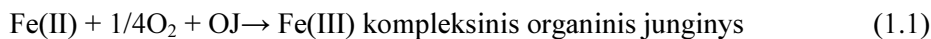
1.2 pav. Fulvo rūgšties struktūros modelis (Pena-Mendez *et al.* 2005)

Fig. 1.2. Model of fulvic acid structure (Pena-Mendez *et al.* 2005)

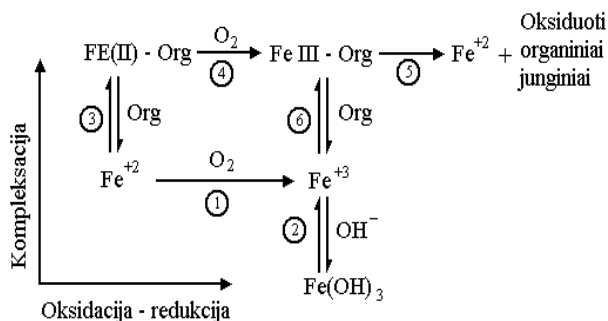
Fulvo rūgštys yra mažesnio molekulinio svorio ir turi daugiau deguonies atomų, bet mažiau anglies atomų lyginant su humuso rūgštimis. Fulvo rūgštys turi savyje labiau rūgštines funkcines grupes, ypač COOH. Kitas svarbus skirtumas yra, tas kad, deguonis fulvo rūgštyse gali būti didžia dalimi žinomose funkcinėse grupėse (COOH, OH, C=O). Fulvo rūgšties molekulinė masė siekia nuo 800 iki 2000 g/mol (Pena-Mendez *et al.* 2005).

Dėl didelės molekulinės masės, mažesnio skaičiaus karboksilinių grupių ir sąveikos su mineralais, humuso rūgštys dažniausiai sudaro nuosėdas. Jų koncentracijos požeminiame vandenyje siekia nuo vienetų iki dešimčių mg/l. Humuso rūgštys turi sorbcinių savybių, todėl sudaro tirpias ir netirpias druskas, tai pat ir kompleksinius junginius su organiniais ir neorganiniais junginiais. Organiniai junginiai yra neigiamai įkrauti, todėl sudaro kompleksinius junginius su metalais (Beckett and Le 1990). Kompleksinius junginius su metalais dažniausiai sudaro humuso rūgštys ir šie junginiai turi migracinių savybių. Tokių kompleksinių junginių stabilumas priklauso nuo pH rodiklio reikšmės ir joninės jėgos. Kompleksiniai junginiai susidaro su Fe (III), Fe(II), Al(III), Cu(II), Mn(II), Ni(II), Co(II), Pb(II), Ca(II), Zn(II) ir kitais metalų jonais (Calase 2001; Juodkazis *ir kt* 2003). Berg (1995) nustatė, kad organiniai junginiai kompleksinius junginius su metalais sudaro tokia tvarka: Zn < Pb < Cu ≤ Co < Ni ≤ Fe.

Jobin and Ghosh (1972) nustatė, kad vandenyje esančios Fe(II)-Fe(III) poros veikia kaip katalizatoriai oksiduojant organinius junginius. Tokiu būdu ir Fe(II) kompleksavimo, ir Fe(III) redukavimo reakcijos su organiniais junginiais yra galimos:



Theis ir Singer (1974) pateikė schemą kaip geležis sudaro kompleksinius junginius su organiniais junginiais. Schema pateikta 1.3 paveiksle.



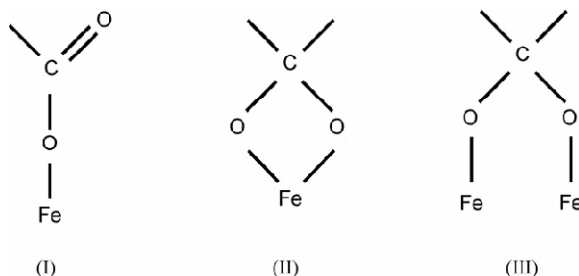
1.3 pav. Geležies kompleksinių organinių junginių susidarymo schema (Theis ir Singer 1974)

Fig. 1.3. The scheme of iron complex forming organic compounds (Theis and Singer 1974)

Divalentė geležis sureagavusi su deguonimi greitai tampa trivalente, vyksta hidrolizė ir susidaro netirpios trivalentės geležies nuosėdos (1 ir 2 reakcijos lygtys). Jei vandenyje yra didelė organinių junginių koncentracija, divalentė geležis susijungia su organiniais junginiais (3 reakcijos lygtis). Ar divalentė geležis sudarys kompleksinius junginius su organiniais junginiais, ar oksiduosis, tai priklauso nuo vandens pH rodiklio reikšmės ir organinių junginių koncentracijos vandenyje. Divalentės geležies kompleksiniai organiniai junginiai oksiduosis iki trivalentės geležies organinių kompleksinių junginių gana lėtai (4 reakcijos lygtis). Šie junginiai yra nestabilūs, todėl vėl susidaro divalentės geležies organiniai junginiai (5 reakcijos lygtis). Divalentė geležis patenka į ciklą, kur vėl gali sudaryti kompleksinius junginius su organiniais junginiais arba būti oksiduota iki trivalentės geležies. 5 reakcijos greitis priklauso nuo organinių junginių tipo. Papildoma kompleksavimo galimybė atsiranda tarp trivalentės geležies kompleksinių organinių junginių ir organinių junginių (6 reakcijos lygtis) bei trivalentės geležies hidroksido ir trivalentės geležies (2 reakcijos lygtis).

Pullin ir Cabaniss (2003) nustatė, kad Fe(II) kompleksinių organinių junginių susidarymas vyksta, kai vandens pH rodiklio reikšmė yra 6,0–8,0. Kai vandens pH rodiklio reikšmė didėja, tai greičiau ir intensyviau vyksta Fe(III) hidrolizė ir Fe(II) oksidacija, bei greičiau susidaro koloidiniai geležies junginiai. Tuo tarpu Rahman su kolegomis (2010) teigia, kad geležis kompleksinius organinius junginius sudaro, kai vandens pH rodiklio reikšmė yra 6,0.

Baigorri su partneriais 2007 nustatė, kad metalai su humusinėmis medžiagomis galėtų būti susijungę įvairiais ryšiais:



1.4 pav. Geležies ir humusinės medžiagos cheminių ryšių galimybės (I – monodentatinis, II – bidentatinis, III – bidentatinis tiltas) (Baigorri *et al.* 2007)
Fig. 1.4. Options of chemicals bonds of iron and humic matters (I – monodental, II – bidental, III – bidental bridge) (Baigorri *et al.* 2007)

Rahman su kolegomis (2010) patvirtino, kad geležis dažniausiai susijungia su karboksilinėmis grupėmis.

Atlikus tyrimus nustatyta, kad geležies kompleksinis organinis junginys yra didelis ir polidispersinis junginys, kurio dydis siekia šimtus nanometrų. Yang su kolegomis (2009) nustatė, kad metalų kompleksiniai junginiai su humuso medžiagomis yra stabilesni, nei metalų kompleksiniai junginiai su fulvo rūgštimis. Munter su kolegomis (2005; 2008) paskelbė, kad trivalentės geležies kompleksiniai junginiai su humuso rūgštim yra stipresni ir stabilesni lyginant su divalentės geležies kompleksiniais junginiais, sudarytais su humuso rūgštimis. Be to, kai humusinės rūgštys skverbiasi į gruntinio vandens šaltinius, dėl daug mažesnio deguonies tirpumo vandenyje lyginant su anglies dioksido tirpumu. Dėl to geležies junginiai tampa tirpūs (Fajtl *et al.* 2002). Iš vandens sunku pašalinti geležį todėl, kad jame ištirpusi geležis jau yra oksiduota, t.y. čia vyrauja trivalentės jonai, kurie yra sudarę kompleksinius junginius su fulvo rūgštimis, todėl jų nepavyksta hidrolizuoti iki lengvai nuosėdas sudarančių $\text{Fe}(\text{OH})_3$ junginių (Klimas 2006). Tyrimai rodo, kad didėjant fulvo rūgščių koncentracijai požeminiame vandenyje atsiranda ypač stabilūs $\text{FeFR}(\text{OH})_2$ kompleksiniai junginiai. Juos galima suardyti arba požeminį vandenį stipriai chloruojant, arba jį šarminant. Pastarosios reakcijos metu nuo Fe^{3+} jono

atskiriamas OH^- jonas ir fulvo rūgštis. Tada trivalentė geležis lengvai hidrolizuojama ir nusodinama. Kuo didesnė fulvo rūgščių koncentracija požeminiame vandenyje, tuo labiau jį reikia šarminti (ne mažiau kaip iki pH 7,5) (Klimas 2006).

Humusinėse medžiagose yra 1–6 % azoto (Christl *et al.* 2000). Vykstant polimerizavimo ar kondensavimo procesams monomerai ar oligomerai su mažos molekulinės masės junginiais sudaro heteroaromatinius, azotą turinčius kompleksinius junginius (Dong and Yuan 2009). Buvo nustatyta, kad amoniako azotą fiksuoja dirvos organiniai junginiai, durpės, anglis ir ligninas (Bosatta and Agren 1995). Naudojant magnetinį rezonansą buvo nustatyta, kad azotas sudaro junginius su humusinėmis medžiagomis vykstant abiotinėms reakcijoms tarp amoniako vandeninio tirpalo ir indolo bei pirolo. Amoniakas kompleksinius junginius su organiniais junginiais gali sudaryti, kai pH > 7,0 (Thorn and Mikita 1992).

Kadangi vandenyje vyrauja didelės molekulinės masės hidrofobiniai organiniai junginiai ir šie junginiai sudaro kompleksinius junginius su metalais, tai šių metalų kompleksiniai organiniai junginiai iš vandens gali būti šalinami panašiai kaip organiniai junginiai.

1.3. Kiekybiniai organinių junginių nustatymo metodai

Kiekybiniam organinių junginių nustatymui naudojami netiesioginiai tyrimų metodai, kurių esmę sudaro organinių junginių gamtiniuose vandenyse ardymas neorganiniais oksidatoriais (kalio permanganatu ir kalio dichromatu). Permanganatinė oksidacija (pagal HN 24:2003 vadinama permanganato indeksu PI) – tai vienas iš netiesioginių metodų, naudojamų kiekybiniam organinių junginių tyrimams gamtiniuose vandenyse. Kalio permanganatas (KMnO_4) sugeba suardyti tik dalį gamtinių vandenų organinių junginių. Įsitikinta, kad jis lengviau oksiduoja biochemiškai patvarius spalvotus, humusinės prigimties junginius negu mažai transformuotus junginius, kurie susidaro organizmų gyvybinės veiklos metu. Tačiau permanganatinės oksidacijos reikšmė gali būti panaudota orientaciniam bendram organinių junginių koncentracijos tiriamajame vandenyje vertinimui. Tyrimui naudojami įvairūs reagentai ir priemonės. Tyrimo atlikimas trunka apie 1 valandą.

Bichromatinė oksidacija – tai dar vienas dažnai naudojamas bendro organinių medžiagų kiekio gamtiniuose vandenyse įvertinimo būdas. Taikant šį būdą vandenų tyrimuose, organinius junginius oksiduoja kalio dichromatas ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$). Tai gerokai stipresnis oksidatorius už kalio permanganatą. Tyrimui

naudojami įvairūs reagentai ir priemonės. Tyrimas atlikimas trunka kelias valandas.

Svarbiausias organinių junginių rodiklis yra bendrosios organinės anglies koncentracija. Norint nustatyti organiniuose junginiuose esančios anglies kiekį, reikia tuos organinius junginius suardyti. Juos suardyti galima naudojant aukštą temperatūrą, katalizatorius ir deguonį, arba žemesnėje temperatūroje panaudojant ultravioletinę šviesą ir oksidatorius, arba naudojant oksidatorius organinę anglį paversti iki anglies dioksido. Tyrimui reikalingi sudėtingi ir brangūs prietaisai.

Ultravioletinės šviesos spektro 254 nm bangos ilgyje sugertis (UV_{254}) yra natūralių organinių junginių kiekybinis rodiklis (Bieroza *et al.* 2009). Kuo didesnė UV šviesos spektro sugertis 254 nm bangos ilgyje, tuo didesnė organinių junginių koncentracija vandenyje (Rizzo *et al.* 2005). Korshin su kolegomis (2009) vandens sugertį matavo 220, 254, 272 nm bangos ilgyje. Taip buvo pasirinkta, todėl, kad 220 nm bangoje geriausiai nustatomi junginiai, turintys karboksilines ir aromatines funkcines grupes, 254 nm daugiausiai aromatinės funkcinės grupės, o 272 nm aromatinės grupės, sudariusios junginius su dezinfekcijos produktų elementais. Naudojant 0,45 μ m porų dydžio filtrus į tirpalą nepraleidžiamos visos koloidinės dalelės, kurios padidina UV_{254} sugertį (Karanfil *et al.* 2003; Chow *et al.* 2005). Chow su kolegomis (2005) naudojo mažesnių porų membraninius filtrus 0,22 μ m. Nufiltruotame upių vandenyje buvo nustatoma ištirpusi organinė anglis ir matuojama UV_{254} sugertis. Atlikus tyrimus buvo nustatyta, kad koreliacijos koeficientas tarp tirpios organinės anglies reikšmių ir UV_{254} sugerties reikšmių yra 0,93. Taip pat atlikus UV_{254} sugerties ir tirpios organinės anglies koncentracijos tyrimus, įrodyta, kad didėjant molekulių dydžiui SUVA reikšmė didėja (Wong *et al.* 2002; Allpike *et al.* 2005).

Spalva, kurią vandeniui suteikia ištirpusios medžiagos, patenkančios į vandenį pro 0,45 μ m dydžio filtro poras, vadinamos mėginio tikrąja spalva (LST EN ISO 7887). Kadangi nuo 40 iki 80 % tirpių ir koloidinių organinių junginių sudaro humusinės medžiagos (Vik and Elkebrokk 1989; Muller *et al.* 2004), tai galima teigti, kad kuo intensyvesnė tikroji vandens spalva, tuo didesnė gamtinių organinių junginių koncentracija yra vandenyje.

Organinių junginių koncentracija nustatoma naudojant įvairias organinių junginių nustatymo metodikas (permanganato indeksas (PI), bichromato skaičius (BS), bendroji organinė anglis (BOA), vandens ultravioletinės šviesos spektro sugertis 254 nm bangos ilgyje (UV_{254}) ir vandens spalva). Pagal HN 24:2003 Lietuvos geriamajame vandenyje organinių medžiagų kiekis turi būti nustatomas naudojant permanganato indekso ir organinės anglies nustatymo metodus. Tačiau šiems metodams reikalinga brangi įranga ir įvairūs cheminiai reagentai. Tyrimams atlikti reikia nemažai laiko (~ 1 h). Kaip alternatyva šiems tyrimo

metodams galėtų būti UV_{254} sugerties nustatymas ir spalvos nustatymas vandenyje.

1.4. Organinių junginių šalinimas iš paviršinio vandens naudojant koaguliaciją

Koaguliacija – plačiai naudojamas organinių junginių šalinimo būdas iš paviršinio vandens. Koaguliacija – koloidinio tirpalo dalelių sukibimas į stambesnes, dėl ko susidaro stambesni telkiniai, paprastai iškrentantys į nuosėdas. Organinių junginių šalinimo iš vandens koaguliacijos būdu naudojant aliuminio druskas mechanizmas aprašomas trimis pakopomis: krūvio neutralizavimas, dribsniavimas ir adsorbcija. Neutralizavus organinio junginio krūvį, susidaro mažiausiai netirpių aliuminio hidroksido nuosėdų. Aliuminio katijonai elektrostatiškai sąveikauja su organinių junginių anijonais ir sudaro neutralius netirpius junginius. Organiniai junginiai adsorbuojami netirpaus aliuminio hidroksido paviršiuje. Šis aprašytas mechanizmas taikomas koloidimėms didesnio molekulinio svorio humusinėms rūgštims. Dar vienas mechanizmas, kai tirpūs organiniai junginiai reaguoja su tirpiu koagulianto metalo jonu (aliuminiu ar geležimi). Metalų katijonai su organiniais junginiais sudaro kompleksinius junginius. Šalinant šiuos kompleksinius junginius, nereikia neutralizuoti neigiamo krūvio, kad iškristų nuosėdos (Gregor *et al.* 1997). Pernitsky ir Edzwald (2006) aprašo metalo jonų ir organinių junginių kompleksinio junginio koaguliacijos mechanizmą: 1) Organinių junginių kompleksodara su tirpiu aliuminio jonu, kurių metu susidaro netirpūs kompleksiniai junginiai; 2) Organinės medžiagos ir tirpaus aliuminio kompleksinių junginių adsorbavimas ant netirpaus trivalenčio aliuminio hidroksido ($Al(OH)_3$) paviršiaus; 3) Tiesioginis organinių junginių adsorbavimas ant netirpaus trivalenčio aliuminio hidroksido ($Al(OH)_3$) paviršiaus.

Reagentai, kurie padeda vykdyti koaguliaciją vadinami koagulantais. Šiam tikslui dažniausiai naudojamos aliuminio ir geležies druskos. Vandens priemaišas koaguluoti skatina koagulantams hidrolizuojantis susidarantys aliuminio arba geležies hidroksidai. Duan ir Gregory (2003) bei Exall ir Loon (2005) publikavo aliuminio ir geležies druskų, naudojamų koaguliacijai, hidrolizės reakcijas:

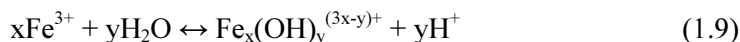




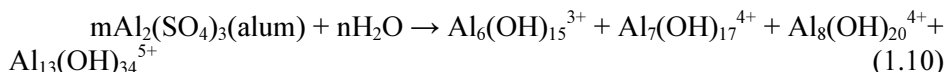
Tirpumo konstanta:



Ching ir kiti 1994 metais aprašė trivalentės geležies hidrolizės reakcijas. Vykstant hidrolizės reakcijom susidaro tokie junginiai: keturi teigiami jonai (FeOH^{2+} ; $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$; $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$; $\text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+}$), neutrali molekulė ($\text{Fe}(\text{OH})_3^0$) ir neigiamas jonas ($\text{Fe}(\text{OH})_4^-$). Bendrai hidrolizės reakciją aprašoma:



1.10 lygtyje aprašyta kokie aliuminio jonai susidaro, kai koaguliacijai naudojami neorganiniai polimerai (Cesiulis 2010):



Koaguliacijos proceso efektyvumas priklauso nuo: 1) Organinių junginių koncentracijos; 2) Organinių junginių prigimtės; 3) Koagulianto tipo; 4) Koagulianto dozės; 5) pH rodiklio reikšmės; 6) Maišymo ir koaguliacijos proceso trukmės. (Zoubulis *et al.* 2004; Kabsch-Korbutowicz 2005).

Kuo didesnė organinių junginių koncentracija paviršiniame vandenyje, tuo didesnės koagulianto dozės reikalingos. Keli autoriai pateikia koaguliacijos proceso efektyvumą šalinant organinius junginius, priklausomai nuo SUVA koncentracijos.

1.2 lentelė. Organinių junginių šalinimo efektyvumas

Table 1.2. Removal efficiency of organic compounds

Neruošto paviršinio vandens SUVA, l/mg·m	Tirpios organinės anglies šalinimo efektyvumas, %	
	Archer, Singer 2006	Edzwald, Tobiasson 1999
< 1,0–2,0	35	< 25
> 2,0–4,0	40	25–50
>4,0	55	> 50

Norint taikyti koaguliacijos procesą paviršinio vandens ruošimui, pirmiausiai reikia nustatyti, kokie organiniai junginiai vyrauja vandenyje. Tam tikslui galima naudoti frakcionavimą, nes skirtingos organinių junginių frakcijos skirtingai šalinasi naudojant koaguliacijos procesą. Didesnės molekulinės masės

organiniai junginiai yra hidrofobiniai ir efektyviau pašalinami iš vandens koaguliacijos būdu nei mažos molekulinės masės hidrofiliniai organiniai junginiai (Sharp *et al.* 2006; Henderson *et al.* 2006).

Chow su kolegomis (2004) paviršinio vandens mėginiuose po koaguliacijos proceso atliko frakcionavimą. Tyrimo metu nustatyta, kad vykdant koaguliacijos procesą, geriausiai šalinasi stipriai hidrofobinės rūgštys, o blogiausiai – hidrofiliniai neutralūs junginiai.

Soh su kolegomis (2008) tyrė kaip šalinamos ankščiau minėtos organinių junginių frakcijos iš paviršinio vandens naudojant aliuminio sulfatą. Įdėjus 100 mg aliuminio sulfato iš vandens pašalinama apie 60 % organinių junginių, kurie yra didesnės molekulinės masės. Mokslininkai nustatė, kad stipriai hidrofobinių rūgščių ir silpnai hidrofobinių rūgščių frakcijos junginių naudojant aliuminio sulfatą pašalinama atitinkamai 72 % ir 59 %. O hidrofilinių įkrautų ir hidrofilinių neutralių frakcijų junginių naudojant koaguliacijos procesą pašalinama atitinkamai tik 38 % ir 16 %. Kadangi šie junginiai nepašalinami naudojant koaguliacijos procesą, tai jie turi potencialą sudaryti antrinius dezinfekavimo produktus po dezinfekavimo.

Sandros su kolegomis (2007) tyrė, kokio dydžio organinių junginių molekulės geriausiai šalinamos koaguliacijos proceso metu. Nustatyta, kad skirtingo dydžio molekulės skirtingai šalinasi koaguliacijos proceso metu. Didesnės molekulės, kurių dydis > 100 kDa ir 30–100 kDa šalinasi geriau, joms pašalinti reikia mažesnių koagulianto dozių. Tuo tarpu mažesnio dydžio molekulėms < 30 kDa, reikia didesnių koagulianto dozių.

Koaguliantai dažniausiai yra elektrolitai. Koaguliacijos procesas vyksta dėl elektrinės sąveikos tarp koloidinės dalelės ir jono-koagulianto. Jei koloidinę sistemą sudaro dalelės, kurių paviršiaus krūvis yra teigiamas, efektyvūs koaguliantai yra druskos, kurios anijonas yra daugiavalentis: Na_3PO_4 , $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$. Jei koloidinę sistemą sudaro dalelės, kurių paviršiaus krūvis yra neigiamas, efektyviai veikia koaguliantai – daugiavalenčių metalų druskos: $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$, FeCl_3 . Ypač efektyvūs koaguliantai yra geležies ir aliuminio druskos, nes dėl jų hidrolizės susidaro daugiavalenčiai neorganiniai polimerai: $\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{+3}$; $\text{Al}_7(\text{OH})_{17}^{+4}$; $\text{Al}_8(\text{OH})_{20}^{+4}$; $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{34}^{+5}$; $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{+7}$; $\text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+}$, kurie adsorbuodamiesi ant koloidinės dalelės efektyviai neutralizuoja jos paviršiaus krūvį (Delgado *et al.* 2003; Cesiulis 2010). Kartais atsisakoma aliuminio pagrindu pagamintų koagulantų dėl pavojaus sveikatai, tačiau Srinivasan (1999) įrodė, kad tokis grėsmės sveikatai nėra. 1.3 lentelėje apibendrinti koagulantų privalumai ir trūkumai.

1.3 lentelė. Koagulantų privalumai ir trūkumai**Table 1.3.** Advantages and disadvantages of coagulants

Koaguliantas	Privalumai	Trūkumai
Aluminio sulfatas (Alum) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	Efektyviai šalina humusines medžiagas (Sung <i>et al.</i> 2005) Efektyviai šalina geležies organinius kompleksinius junginius (Potgieter 2004)	Susidaro tirpių druskų, ribotas pH intervalas (Pernitsky and Edzwald 2006)
Natrio aluminatas $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$	Tinka kietam vandeniui, mažos dozės (Pernitsky and Edzwald 2006) Efektyviai šalina humusines medžiagas (Sung <i>et al.</i> 2005)	Brangus, neveiksmingas minkštam vandeniui (Pernitsky and Edzwald 2006)
Geležies sulfatas $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	Efektyviai šalina organinius junginius (Pernitsky and Edzwald 2006)	Atsiranda ištirpusių druskų, reikia papildomai šarminti (Pernitsky and Edzwald 2006)
Polialuminio chloridas PAC $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{20}(\text{SO}_4)_2\text{Cl}_{15}$	Dribsniai susidaro tankesni ir greičiau palyginus su aliuminio sulfatu (Pernitsky and Edzwald 2006) 10–30 % mažesnės dozės nei naudojant FeCl_3 (Eidebrokk and Saltnes 2001) Efektyviai šalina humusines medžiagas (Sung <i>et al.</i> 2005)	
Geležies chloridas FeCl_3	Efektyviai šalina organinius junginius (Pernitsky and Edzwald 2006)	Susidaro tirpių druskų, reikia papildomai šarminti (Pernitsky and Edzwald 2006)
Chitozanas	Efektyviai šalina organinius junginius, nesusidaro likutinių metalų. Susidaro mažiau nuosėdų. Intensyvumas plačiame pH intervale: nuo 4 iki 7 (Eidebrokk and Saltnes 2001)	Dideli kaštai (Eidebrokk and Saltnes 2001).

Efektyviam koaguliacijos procesui būtinas maišymas. Koaguliacijos proceso efektyvumas priklauso nuo maišymo greičio, jo trukmės. Proceso pradžioje maišoma greitai ir trumpai, kad koaguliantas kuo geriau sureaguotų su organiniais junginiais, po to lėtai ir ilgiau, kad susidarytų kuo didesni dribsniai. Toliau leidžiama nusėsti susidariusiems dribsniams. Taip pat taikomas tiesioginis filtravimas. 1.4 lentelėje pateikti maišymo greičiai ir trukmė bei filtravimo būdas.

1.4 lentelė. Koaguliacijos proceso ypatumai

Table 1.4. Features of coagulation process

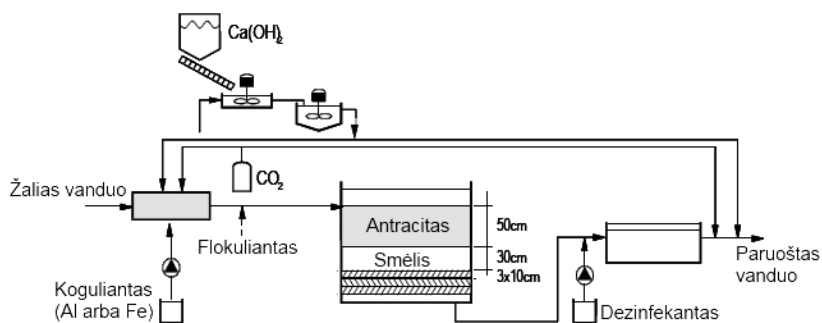
Greitas maišymas		Lėtas maišymas		Nusodinimas, min	Publikavimas
Greitis, aps/min	Trukmė, min	Greitis, aps/min	Trukmė, min		
220	1	25	14	15	Chow <i>et al.</i> 1999
400	1	30	10	–	Ratnaweera 1999
–	3	–	20	60	Kubsch-Korbutowicz 2005
100	3	30	20	60	Lee 2000
–	1	–	14	15	Chow 2004
400	0,5	30	20	20	Pernitsky and Edzwald 2006

Didžiausią įtaką koaguliacijos procesui turi vandens pH rodiklio reikšmė. Kai pH rodiklio reikšmė yra mažesnė (tirpalas rūgštesnis), reiškia tirpale yra daugiau laisvų teigiamai įkrautų dalelių, kurios nereaguoja su neigiamą krūvį turinčiais koloidais. pH rodiklio reikšmė turi būti parinkta taip, kad efektyviai būtų neutralizuojami neigiami organinių junginių krūviai, kad susidarytų netirpūs metalų hidroksidai ir kad vandenyje susidarytų kuo mažesnės likutinių metalų koncentracijos. Daug mokslininkų nagrinėja pH rodiklio įtaką koaguliacijos procesui. Jie pateikia įvairių pH rodiklio reikšmių, kurios yra geriausios koaguliacijos procesui. Tačiau labai svarbu kontroliuoti vandens pH rodiklio reikšmę, kadangi nuo vandens pH rodiklio reikšmės priklauso, kokia likutinio aliuminio koncentracija lieka vandenyje po koaguliacijos proceso (Giordano and Costantini 1993).

1.5 lentelė. pH rodiklio reikšmės, prie kurių efektyviausiai šalinasi organiniai junginiai
Table 1.5. Optimal pH values for removal of organic compounds

Naudojamas koaguliantas	pH reikšmių intervalai, kuriuose efektyviausiai šalinami organiniai junginiai	pH reikšmių intervalai, kuriuose susidaro mažiausios likutinių metalų koncentracijos	Publikavimas
Aliuminio ir geležies druskų koaguliantai	5,0	6,0–7,0	Gregory 1997
Aliuminio druskų koaguliantai	5,5	–	Edzwald and Tobiason 1999
Aliuminio ir geležies druskų koaguliantai	6,0–7,0	–	Ming-Yian <i>et al.</i> 2002
Aliuminio ir geležies druskų koaguliantai	5,0–6,0	–	Meyn and Leiknes 2010
Aliuminio druskų koaguliantai	4,0–5,5	–	Lee <i>et al.</i> 2000
Aliuminio ir geležies druskų koaguliantai	5,0–6,0	–	Randtke 1993
Aliuminio ir geležies druskų koaguliantai	5,2	–	Qin <i>et al.</i> 2006
Aliuminio sulfatas	5,5–6,5	5,5–7,0	Eikebrokk 1999
PAC18	7,0	–	Eidebrook and Saltnes 2001
PAC18	6,0–8,0	–	Kabsch-Korbutowicz 2005
Geležies chloridas	5,0	–	Jiang and Wang 2009
Aliuminio druskų koaguliantai	–	6,0–7,0	Kabsch-Korbutowicz 2005
Aliuminio druskų koaguliantai	–	6,0–7,0	Gregory and Duan 2003
Aliuminio druskų koaguliantai	–	6,4–6,7	Pernitsky and Edzwald 2003

Odegaard (2010) straipsnyje apie organinių junginių šalinimą iš paviršinio vandens pateikia vandens ruošimo koaguliacijos būdu schemą (1.5 pav.).

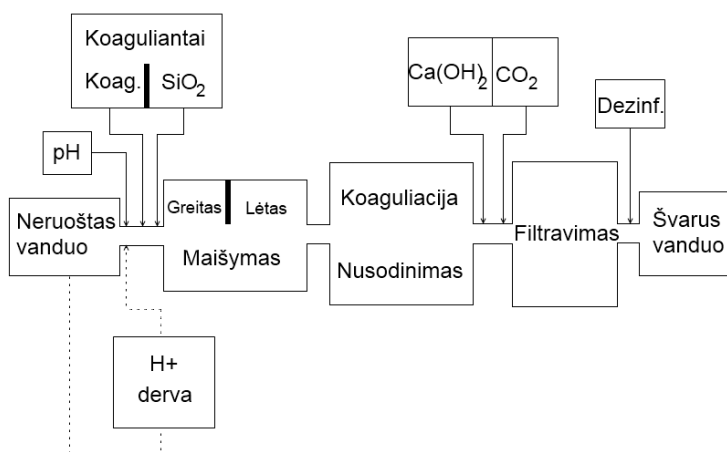


1.5 pav. Paviršinio vandens ruošimo koaguliacijos būdu schema (Odegaard 2010)

Fig. 1.5. Layout of surface water purification using coagulation (Odegaard 2010)

Šioje paviršinio vandens ruošimo schemoje naudojami aliuminio ar geležies druskų koaguliantai. Vandens šarminimui naudojamos gesintos kalkės. Didesnių dribsnių susidarymui naudojamas flokuliantas. Susidariusių dribsnių filtravimui naudojami antracito ir smėlio filtrai.

Perišic (2006) organinių junginių šalinimui iš paviršinio vandens naudojo koaguliaciją su aktyviu silicio dioksidu (1.6 pav.).



1.6 pav. Koaguliacijos proceso su aktyviu silicio dioksidu technologinė schema (Perišic 2006)

Fig. 1.6. Technological layout of coagulation process with active silica (Perišic 2006)

1.6 paveiksle pateiktoje schemoje prieš koaguliacijos procesą naudojamas silicio dioksidas, kuris paspartina ir sustiprina koaguliacijos procesą. Panaudojus

ši metodą buvo nustatyta, kad koagulianto dozė sumažėja 73 %, drumstumas nuo 25 % iki 97 %, spalva nuo 11 % iki 95 %, UV_{254} sugertis nuo 17 % iki 88 %, permanganato indeksas nuo 17 % iki 85 % bendrosios organinės anglies koncentracija nuo 7 % iki 71 %, likutinio aliuminio koncentracija sumažėja 85 %.

Išnagrinėjus kokie organiniai junginiai iš paviršinio vandens šalinami koaguliacijos proceso pagalba ir kokie faktoriai daro įtaką koaguliacijos procesui, ši organinių junginių šalinimo būdą galima panaudoti organinių junginių šalinimui iš požeminio vandens.

1.5. Amonio jonų, geležies ir mangano junginių šalinimas iš požeminio vandens

Amonio jonus, geležies ir mangano junginius šalinti iš vandens galima fizikiniais, reagentiniais, sąlytiniais katalitiniais ir biologiniais būdais. Pats paprasčiausias ir dažniausiai naudojamas fizikinis geležies šalinimo būdas yra aeravimas ir filtravimas per grūdėtus užpildus. Aeratoriai gali būti atvirieji, uždarieji (Štembal *et al.* 2005), slenkstiniai (Hanbay *et al.* 2009), laistomieji (Tekerlekopoulou ir Vayenas 2008). Mokslininkai nustatė, kad po aeravimo ištirpusio deguonies turėtų būti 7,0–8,0 mg/l, norint suoksiduoti divalentę geležį iki trivalentės geležies (Štembal *et al.* 2005). Geležies oksidavimosi greitis priklauso nuo vandens temperatūros, pH, šarmingumo, vandenilio sulfido kiekio ir kitų rodiklių. Kuo didesnė vandens pH rodiklio reikšmė, tuo greičiau divalentė geležis oksiduojasi iki trivalentės: kai vandens pH rodiklio reikšmė lygi 6,0, oksidavimo procesas yra labai lėtas ir oksidacija gali vykti net 100 val., kai vandens pH rodiklio reikšmė lygi 8,0, oksidavimo procesas įvyksta per 30 s. Geležį iš vandens šalinti galima naudojant kitus oksidatorius: chlorą, kalio permanganatą, ozoną ir t. t. Toks reagentinis šalinimo būdas naudojamas, kai vandenyje yra didelės organinių junginių koncentracijos ir geležis nepakankamai suoksiduojama naudojant vien tik deguonį.

Taip pat reikia atsižvelgti į filtrų grūdėtąsias košimo medžiagas: jų sudėtį, grūdelių dydį, vienodumą, poringumą, cheminį bei mechaninį atsparumą. Geležies, mangano junginių ir amonio jonų šalinimui naudojami įvairūs filtrų užpildai. Pats paprasčiausias ir plačiausiai naudojamas yra kvarcinis smėlis (Lee 2009). Naudojami katalitiniai užpildai tokie kaip natūralaus dolomito užpildas Nevtraco (Ratko 2010), taip pat granuliuoti filtravimo užpildai, mangano dioksido pagrindu pagaminti Pyrolox, Greensand (Veressinina *et al.* 2000), Birm (Monojlovic 2009). Jonų mainų principu veikiantis užpildas – ceolitas (Anisova 2004; Valentukevičienė 2007; Onyango 2010). Kvarcinis smėlis filtravimui naudojamas, kadangi jis atsparus mechaniniams ir cheminiams poveikiams. Taip

pat tai yra pigus užpildas (Sakalauskas 2007). Kalcio karbonato (Nevtraco) užpildo granulės yra aštriais kraštais, nelygaus paviršiaus ir korėtos struktūros, todėl labai tinka filtruoti geležies junginių nuosėdas. Taip pat neutralizuoja pH rodiklį (Ratko 2010). Pyrolox, Greensand ir Birm pagaminti mangano dioksido pagrindu ir naudojami geležies ir mangano junginių šalinimui, jis veikia kaip katalizatorius, kuris padidina divalentės geležies oksidavimąsi iki trivalentės geležies (Veressinina *et al.* 2000; Monojlovic 2009). Ceolitas gali būti natūralus ir sintetinis (Bowman *et al.* 2000; Ranck 2005). Ceolitai yra taisyklingos struktūros, didelis vidinis savitasis paviršius, vienodo dydžio poros, geras terminis atsparumas (Onyango 2006). Ceolitai naudojami azotinių junginių šalinimui iš vandens (Sakalauskas *et al.* 2003; Lebedynets *et al.* 2004; Inglezakis 2005; Sprinsky *et al.* 2005; Mazeikiene 2008). 1.6 lentelėje pateiktos užpildų fizikinės savybės.

1.6 lentelė. Fizikinės užpildų savybės

Table 1.6. Physical properties of filters media

Užpildas	Ekvivalentinis dalelių skersmuo, mm	Tankis, g/cm ³	Užpildo poringumas, %	Nevienodumo koeficientas
Kvarcinis smėlis	1,0–2,0	2,6–2,65	40–42	1,17
Nevtraco	1,0	2,7	–	–
Birm	0,59	2	10–40	1,96
Pyrolox	0,51	3,8	–	1,7
Greensand	0,30–0,35	2,4–2,9	–	1,6
Ceolitas	0,3–0,6	2,2	24–32	1,85

Taikant biologinį geležies junginių šalinimo būdą, vanduo aeruojamas ir filtruojamas pro grūdėtą užpildą, turintį geležį gyvybinei veiklai naudojančių bakterijų. Procesas pagrįstas trijų bakterijų grupių veikla: siūlinių (*Leptothrix ochracea*, *Crenothrix polyspora*), stiebinių (*Callionella ferruginea*) ir tikrųjų (*Siderocapsa*, *Siderocystis*). Gelžbakterės gali būti autotrofinės, heterotrofinės ir prisitaikančios prie aplinkos. Visos jos greitina geležies oksidavimąsi (Mažeikienė 2005; Pacini 2005).

Amonio jonus iš vandens galima šalinti reagentiniu, jonų mainų ir biologiniu būdais. Amonių šalinant reagentiniu būdu, vanduo turi būti šarminamas iki pH rodiklio reikšmių 10,0–11,0. Esant tokioms pH rodiklio reikšmėms susidaro dujinis amoniakas, kuris degazatoriuje išpučiamas į orą. Toks būdas naudojamas tada, kai yra labai didelės amonio jonų koncentracijos (virš 10 mg/l) (Obaid ur Rehman and Beg 1990). Amonio šalinimui gali būti panaudotas ceolitas, kuris absorbuoja amonio jonus (Inglezakis 2005; Sprinsky *et al.* 2005; Mažeikiene 2008). Pasak, Mažeikienės ir kolegų (2010), amonį

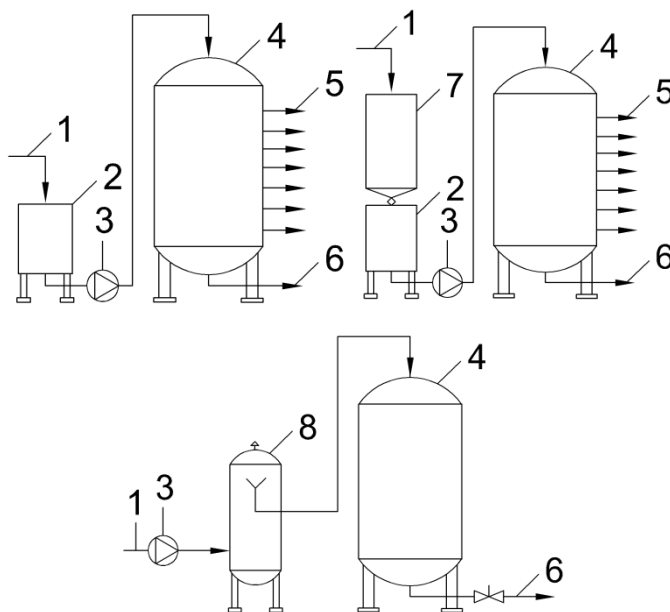
efektyviau šalina smulkesnės frakcijos (0,3–0,6 mm) ceolitas. Tačiau ceolito užpildą reikia regeneruoti.

Dar vienas amonio šalinimo būdas yra biologinis šalinimas. Šis procesas pagrįstas nitrifikacija (Gujer 2010). Turi būti sudaromos tokios sąlygos, kad užpilde galėtų gyvuoti nitrifikuojančios bakterijos. Bakterijos skirstomos į prokariotines (amonį oksiduojančias iki nitritų) ir į bakterijas, nitritus oksiduojančias iki nitratų (Wielen *et al.* 2009). Amonio šalinimas priklauso nuo pH rodiklio reikšmės, ištirpusio deguonies, temperatūros ir šarmingumo (Akker *et al.* 2008). Tyrimai parodė, kad sėkmingai vyktų nitrifikacijos procesas, ištirpusio deguonies vandenyje turi būti 5,0–7,5 mg/l (Akker *et al.* 2008). Optimali nitrifikacijos procesų pH rodiklio reikšmė turi būti tarp 7,2–8,2. Nitrifikuojančios bakterijos yra jautrios temperatūrai, todėl temperatūra neturi būti žemesnė nei 10 °C. Filtravimo greitis turi būti 5–10 m/h. Nitrifikuojančios bakterijos auga lėtai, todėl užpildo brandinimas trunka 6–8 savaites. Biologinis amonio šalinimas vykdomas naudojant laistomuosius filtrus, kur užpildas gali būti kvarcinis smėlis (Tekerlekopoulou and Vayenas 2008) arba polipropilenas (Akker *et al.* 2011).

Mangano šalinimas iš vandens taip pat gali būti vykdomas dviem būdais: reagentiniu ir biologiniu. Reagentinis mangano šalinimas pagrįstas divalenčių mangano jonų oksidacija iki trivalenčių ir keturvalenčių mangano jonų, kurie esant pH > 7,0 vandenyje sudaro mažai tirpius hidroksidus. Oksidavimui naudojami įvairūs oksidatoriai (kalio permanganatas, ozonas, vandenilio peroksidas). Vandens pH rodiklio reikšmė turi būti koreguojama, turi būti padidinama virš 7,0. Kai vandens pH rodiklio reikšmė yra 8,0 ir nėra amonio jonų, visiškai divalenčio mangano oksidavimas trunka 60–90 min (Sakalauskas *ir kt.* 2007).

Biologinis mangano šalinimas vyksta filtruojant vandenį pro filtrus su grūdėtais užpildais, kuriuose įveista divalentį manganą aerobinėje aplinkoje oksiduojančių bakterijų. Mangano šalinimą biologiškai įtakoja Eh rodiklis. Tam, kad vyktų sėkminga mangano oksidacija Eh turi būti nuo 300 iki 550 mV (Tekerlekopoulou and Vayenas 2007). Deguonies koncentracija vandenyje turi būti iki 4 mg/l arba daugiau kaip 5 mg/l. Deguonies svyravimai gali sutrikdyti mangano šalinimą (Sakalauskas *ir kt.* 2007). Biologinis mangano šalinimas įmanomas tik po visiškos amonio nitrifikacijos (Mouchet 1992).

Kadangi dažniausiai vandenyje esant didelėms geležies junginių koncentracijoms, yra ir didelės amonio jonų bei mangano junginių koncentracijos, todėl visi šie elementai šalinami kartu. Štembal su kolegomis (2005) aprašė, kaip šalinami geležies, mangano junginiai ir amonio jonai naudojant kvarcinį smėlį, padengtą mangano oksido plėvele ir turintį mikroorganizmų, kaip filtro užpildą. Jis pateikė 3 technologinės schemos modifikacijas (1.7 pav.).



1.7 pav. Geležies, amonio ir mangano šalinimo technologijos naudojant slėginius uždarojo tipo filtrus (1 – neruoštas vanduo; 2 – rezervuaras; 3 – siurblys; 4 – filtras; 5 – mėginio paėmimo vieta; 6 – išvalytas vanduo; 7 – atvirasis aeratorius; 8 – uždaroasis aeratorius) (Štembal *et al.* 2005)

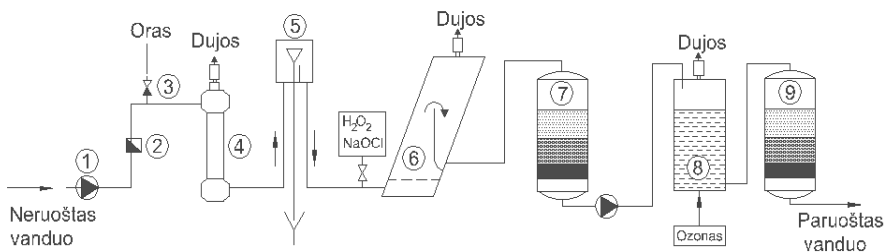
Fig. 1.7. Iron, ammonium and manganese removal technology using closed-type pressure filters (1 – raw water; 2 – reservoir; 3 – water pump; 4 – filter; 5 – sample taking place; 6 – clean water; 7 – open aerator; 8 – closed aerator) (Štembal *et al.* 2005)

Šių mokslininkų tyrimuose naudojami atvirieji bei uždarieji aeratoriai, kurie vandenį prisotina ištirpusiu deguonimi nuo 8 iki 17 mg/l, bei uždarieji slėginiai filtrai, kurie buvo užpildyti kvarciniu smėliu, kurio frakcija – 0,5–2,0 mm. Smėlio grūdėliai buvo padengti katalitine mangano oksido plėvele. Filtrų aukštis – 190 cm. Tyrimų rezultatai parodė, kad katalitinė mangano oksido plėvelė ant smėlio grūdelių užauga per 3–4 savaites.

Tekerlekopoulou ir Vayenas (2007 ir 2008) atliko amonio jonų, geležies ir mangano junginių šalinimo iš vandens naudojant laistomuosius filtrus tyrimus. Virš 160 cm aukščio 9 cm vidinio skersmens vamzdžio, užpildyto žvyru ir kelis mėnesius naudotu filtruose smėliu, kuriame yra užaugusios manganą oksiduojančios bakterijos, laistomas vanduo. Vanduo prisotinamas deguonimi. Mokslininkai nustatė, kad šiuo būdu pašalinami geležies junginiai, amonio jonai ir mangano junginiai. Efektyvumas didėja, didėjant filtro aukščiui ir didėjant Eh

rodiklio reikšmei. Mangano junginiai labai jautrūs deguonies koncentracijų svyravimams.

Munter su kolegomis (2005) nagrinėjo, kaip pašalinti geležies kompleksinius organinius junginius. Sukurta geležies kompleksinių organinių junginių šalinimo technologija (1.8 pav.), kurioje naudojamas specialus įterpimo-šalinimo aeratorius, kuriame aeruojamas vanduo, naudojant ozono ir vandenilio peroksido mišinį santykiu 1,6:1,0, ir šiame aeratoriuje vanduo turi išbūti kuo trumpesnę laiko tarpą, kad kuo mažiau susidarytų stabilių geležies kompleksinių organinių junginių. Toliau schemeje taip pat naudojami du filtrai su skirtingais užpildais. Pirmu atveju naudojamas aktyvuotos anglies filtras. Prieš aktyvuotos anglies filtrą dar naudojamas ozonavimas, kurio metu suardomi geležies kompleksiniai organiniai junginiai. Šie junginiai nebuvo pašalinti vandeniui filtruojantis pro Pyrolox užpildą. Antru atveju naudojamas hidroantracitas (tai katalitinis filtravimo užpildas, kuris spartina geležies oksidaciją, nes jame yra $\text{FeO}(\text{OH})$ dalelių) ir antracitas Everzit. Šioje schemeje nenaudojami stiprūs oksidatoriai. Buvo nustatyta, kad Everzit filtravimo užpildas pašalina geležies kompleksinius organinius junginius iš vandens, Pyrolox filtravimo užpildas nešalina geležies kompleksinių organinių junginių.



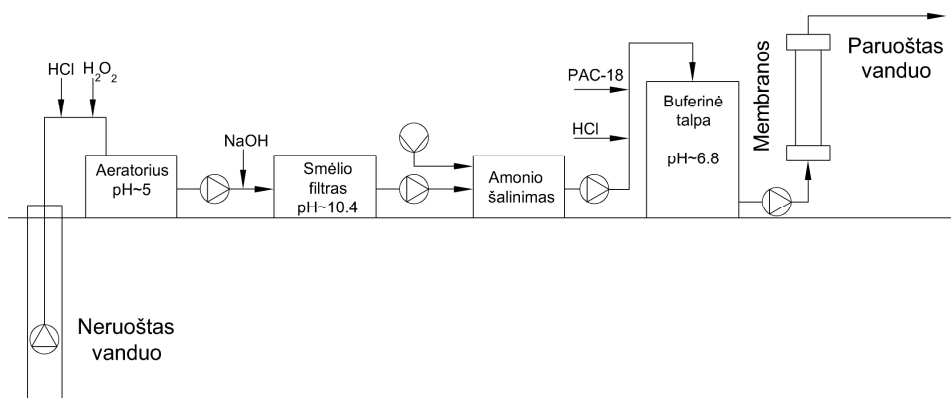
1.8 pav. Technologinė schema (1 – vandens siurblys; 2 – skaitiklis; 3 – inžektorius; 4 – dujų separatorius; 5 – rezervuaras; 6 – reaktorius; 7 – filtras; 8 – ozonavimo kolona; 9 – filtras) (Munter *et al.* 2005)

Fig. 1.8. Technological layout (1 – water pump; 2 – meter; 3 – injector; 4 – gas separator; 5 – reservoir; 6 – reactor; 7 – filter; 8 – ozonation column; 9 – filter) (Munter *et al.* 2005)

Naudojant abu technologinius sprendimus, geležies kompleksiniai organiniai junginiai iš vandens yra pašalinami. Tik pirmasis technologijos variantas yra žymiai brangesnis.

Munter su kolegomis (2008) toliau nagrinėja geležies kompleksinių organinių junginių šalinimą naudojant įvairius oksidatorius (O_2 , O_3 , H_2O_2 ; $NaOCl$; $KMnO_4$). Geležies kompleksinių organinių junginių šalinimas iš vandens atliekamas dviem būdais. Pirmu atveju naudojamas intensyvus aeravimas su įterpimo-šalinimo aeratoriumi. Atlikti tiriami su visais anksčiau išvardintais oksidatoriais. Po oksidavimo proceso vanduo filtruojamas naudojant katalitinį Pyrolox filtravimo užpildą. Kitu atveju naudojamas intensyvus aeravimas su įterpimo-šalinimo aeratoriumi be kitų oksidatorių ir vanduo filtruojamas pro du filtrus: pro hidroantracitą ir pro Everzits filtravimo užpildą. Antruoju atveju bendrosios geležies koncentracija sumažėja 98 %. Šis filtro užpildas pigesnis už hidroantracitą.

Nidos miesto vandenvietėje eksploatuojami vandens ruošimo įrenginiai, skirti sieros vandenilio, geležies junginių, amonio jonų, mangano junginių, spalvos ir organinių junginių šalinimui. Vandens ruošyklos debitas $75 \text{ m}^3/\text{h}$. Požeminis vanduo iš artezinių gręžinių tiekiamas į aeravimo įrenginius. Prieš aeratorių į neruoštą vandenį yra dozuojama druskos rūgštis (maistinės druskos rūgšties 35 % tirpalas), kad būtų sumažinta vandens pH rodiklio reikšmė iki 5,0. Į aeravimo įrenginį patekęs vanduo prisotinamas oro deguonimi, papildomai deguonies gaunama dozuoiant vandenilio peroksido tirpalą ($0,1 \text{ l/m}^3$). Aeravimo metu iš vandens pašalinamas vandenilio sulfidas. Aeruotas vanduo iš aeravimo įrenginio nukreipiamas į atvirą smėlio filtrą. Smėlio filtras užpildytas filtravimo užpildu – kvarciniu smėliu, kurio dalelių dydis 1–2 mm. Prieš įtekėjimą į smėlio filtrą yra dozuojamas kaustikinės sodos 45–50 % tirpalas ($0,02 \text{ l/m}^3$), kad būtų padidinta pH rodiklio reikšmė iki 10,4. Po smėlio filtrų šarmingas vanduo patenka į amonio šalinimo įrenginį (3 m^3 uždara stačiakampė konstrukcija, viduje prie dugno – oro išpurškimo sistema, įrenginio matmenys $1,5 \times 2 \text{ m}$, ant dangčio kampe yra apie 25 cm skersmens vamzdis, pro kurį turi šalintis amonio jonai) ir yra aeruojamas siekiant amonio jonus paversti į dujinį amoniaką ir jį pašalinti išpūtimu, tačiau amonio jonai šiame įrenginyje nesišalina. Vanduo pratekėjęs pro amonio jonų šalinimo įrenginį yra nukreipiamas į buferinę vandens talpyklą. Prieš buferinę talpą į ruošiamą vandenį įmaišomas druskos rūgšties 35% tirpalas siekiant sumažinti vandenilio jonų koncentraciją vandenyje iki neutralios pH rodiklio reikšmės ($\text{pH} \sim 7$) ir PAC-18 (polialiuminio chloridas, 9 % aliuminio) ($0,1 \text{ l/m}^3$) vandens koaguliacijai pagerinti prieš membranų modulį (permanganato indekso, spalvos, drumstumo sumažinimui). Iš buferinės talpos vanduo tiekiamas į 22 vienetų ultrafiltravimo membraninį filtravimo įrenginį. Membraninis filtravimo įrenginys naudojant flokuliantą pašalina humuso rūgštis. Membraninio filtro moduliams yra naudojama patentuota PVDF (polivinilideno fluoridas) tuščiavidurio pluošto membraninė technologija.



1.9 pav. Nidos vandenvietės požeminio vandens ruošimo technologija
Fig. 1.9. Technology of groundwater purification in Nida wellfield

1.7 lentelėje pateikti Nidos vandenvietėje tiekiamo vandens kokybės rodikliai prieš ir po vandens ruošimo technologijos.

1.7 lentelė. Nidos vandenvietės požeminio vandens kokybės rodikliai prieš ir po vandens ruošimo įrenginių (UAB „Neringos vandenys“ duomenys)

Table 1.7. Nida wellfields groundwater quality of before and after existig water treatment plants (Data from UAB „Neringa vandenys“)

Vandens kokybės rodiklis, jo vienetai	Vandens kokybė prieš vandens ruošimo įrenginius	Vandens kokybė po vandens ruošimo įrenginių	Išvalymo efektyvumas, %
pH, pH vienetai	7,28	7,37	—
Permanganato indeksas, mg O ₂ /l	9,16	4,16	55
Bendroji geležis, µg/l	4970	11	99
Amonis, mg/l	1,88	1,58	16
Manganas, µg/l	209	47	77
Spalva, mgPt/l	55	12	78

Ši požeminio vandens ruošimo technologija turi nemažai trūkumų. Organinių junginių koncentracija sumažinama iki leistinų higienos normų, tačiau jų koncentracija vis dar didelė. Nepajėgia sumažinti amonio jonų koncentracijos. Ši vandens ruošimo technologija paremta cheminiais junginių šalinimo metodais. Tam tikslui reikia išlaikyti tam tikras pH rodiklio reikšmes, dėl to šioje vandens ruošimo technologijoje naudojama daug cheminių reagentų

(vandenilio peroksidas, kaustikinės sodos tirpalas, druskos rūgštis tirpalas, koaguliantas). Naudojant įvairius cheminius reagentus technologija sudėtingėja ir didėja eksploatacijos išlaidos.

1.6. Pirmojo skyriaus išvados ir disertacijos uždavinių formulavimas

Atlikus literatūros šaltinių apžvalgą, nustatyta, kad:

1. Organinių junginių nustatymui vandenyje Lietuvoje naudojami keli kiekybiniai nustatymo metodai (bendrosios organinės anglies koncentracijos, permanganato indekso ir bichromato indekso nustatymas). Šiems metodams reikalinga brangi įranga, įvairūs cheminiai reagentai, tyrimams atlikti reikia nemažai laiko (~ 1 h). Todėl reiktų eksperimentiškai palyginti įprastinius kiekybinius organinių junginių nustatymo metodus su vandens spalvos nustatymo metodu bei organinių junginių ultravioletinės šviesos spektro 254 nm bangos ilgyje sugerties metodu ir ištirti šių metodų taikomumą kiekybiniam organinių junginių koncentracijos nustatymui požeminiame vandenyje.
2. Paviršiniame vandenyje vyrauja hidrofobinių ir hidrofilinių organinių junginių frakcijos. Tačiau nėra nustatyta, kokios organinių junginių frakcijos vyrauja požeminiame vandenyje, todėl vertėtų atlikti organinių junginių frakcionavimo tyrimus požeminiame vandenyje.
3. Koaguliacijos procesas naudojamas organinių junginių šalinimui iš paviršinio vandens. Tačiau nėra informacijos apie koaguliacijos proceso panaudojimą šalinant organinius junginius iš požeminio vandens, todėl reikia atlikti tyrimus ir įvertinti koaguliacijos proceso panaudojimo galimybes ruošiant požeminį vandenį.
4. Atvirų vandenviečių požeminiame vandenyje yra gausu šalintinių junginių. Šio vandens kokybė yra tarpinė tarp paviršinio ir požeminio vandens. Tačiau trūksta žinių apie vandens ruošimo technologijas, kurios ruošų tokios kokybės vandenį. Šio darbo tikslas būtų pasiūlyti ir ištirti vandens ruošimo technologiją, kompleksiskai šalinančią amonio jonus, geležies, mangano ir organinius junginius iš požeminio vandens, naudojant minimalų reagentų kiekį.

Geriamojo vandens kokybės ir ruošimo įrenginių tyrimų metodikos

Šiame skyriuje aprašomos standartinės ir specifinės organinių junginių nustatymo metodikos. Taip pat šiame skyriuje aprašoma organinių junginių frakcijų nustatymo metodika. Siekiant nustatyti efektyviausią koaguliantą, naudojama koaguliacijos proceso laboratorinėmis sąlygomis tyrimo metodika. Aprašomas laboratorinio stendo, kuriame tiriama požeminio vandens kokybė, taikant koaguliacijos procesą ir vandens filtravimą pro skirtingus filtravimo užpildus, veikimo principas. Taip pat šiame skyriuje aprašomas geriamojo vandens ruošimo įrenginių stendo darbo gamybinėmis sąlygomis principas.

2.1. Organinių junginių nustatymo metodikos

Kiekybinis organinių junginių kiekis nustatomas naudojant įvairias organinių junginių tyrimų metodikas (permanganato indekso (PI), bichromato skaičiaus (BS), bendrosios organinės anglies (BOA), vandens ultravioletinės šviesos spektro sugertis 254 nm bangos ilgyje (UV_{254}) ir vandens spalvos nustatymas). Pagal HN 24:2003 Lietuvos geriamajame vandenyje organinių junginių koncentracija turi būti nustatoma naudojant permanganato indekso ir

bendrosios organinės anglies koncentracijos nustatymo metodus. Tačiau šiems metodams reikalinga brangi įranga ir įvairūs cheminiai reagentai. Tyrimams atlikti reikia nemažai laiko (~ 1 h). Kaip alternatyva šiems tyrimams galėtų būti UV₂₅₄ sugerties (tyrimas užtrunka 5–10 min.) ir spalvos nustatymas vandenyje (tyrimas užtrunka 5–10 min.). Kadangi nuo 40 iki 80 % tirpiųjų ir koloidinių organinių junginių sudaro humusinės medžiagos (Vik and Elkebrokk 1989; Muller *et al.* 2004), o šie organiniai junginiai suteikia vandeniui spalvą, tai galima teigti, kad kuo intensyvesnė vandens spalva, jį nufiltravus pro membraninius filtrus, tuo daugiau jame yra organinių junginių. Kuo didesnė UV₂₅₄ sugertis, tuo didesnė organinių junginių koncentracija vandenyje (Rizzo *et al.* 2005).

Vandens mėginiai buvo imami iš Nidos, Preilos, Juodkrantės, Ukmergės vandenviečių, Ukmergės rajono miestelių (Taujėnų, Petronių, Valų, Kanciškių, Tulpiakiemio), Varėnos rajono miestelių (Spenglos, Nedzingės), Klaipėdos miesto III-osios vandenvietės bei Vilniaus miesto vandenviečių (Sereikiškių parko, Kirtimų, Antavilių, Tuputiškių, Aukštųjų Panerių, Naujųjų Verkių). Vandens mėginių vietos pasirinktos taip, kad požeminis vanduo būtų iš visų I, II ir III grupių vandenviečių ir kad būtų kuo įvairesnės organinių junginių koncentracijos (mažiausia permanganato indekso vertė – 0,3 mgO₂/l, didžiausia vertė – 8,34 mgO₂/l). Tiriamasis vanduo imamas iš požeminio vandens gręžinių, gręžinių mišinių, vandenviečių rezervuarų ištakių, iš vartojimo vietų ir po vandens gerinimo įrenginių. Tyrimai atlikti 30-je vandens mėginių iš skirtingų paėmimo vietų 2009–2013 metais. Kiekviename mėginyje atlikti trys lygiagretūs tyrimai. Vandens mėginių paėmimas atliktas pagal standartus (LST EN ISO 5667-3:2006; LST EN ISO 5667-5:2006/P:2007).

Bendrosios organinės anglies nustatymas požeminiame vandenyje atliekamas pagal LST EN 1484:2002 „Vandens tyrimas. Nurodymai, kaip nustatyti bendrąją organinę anglį (TOC) ir ištirpusią organinę anglį (DOC) standartą“. Tyrimai atliekami naudojant analizatorių Dohrmann Apollo 9000, Teledyne-Temar.

Permanganato indeksas (PI) nustatomas pagal LST EN ISO 8467 „Vandens kokybė. Permanganato indekso nustatymas“ standartą.

Bichromato skaičiumi (BS) nustatomas pagal LST ISO 6060:2003. „Vandens kokybė. Cheminio deguonies suvartojimo nustatymas“ standartą.

Nustatant vandens ultravioletinės šviesos spektro 254 nm bangos ilgyje sugertį (UV₂₅₄) vandens mėginys nufiltruojamas per 0,45 μm porų dydžio membraninį filtrą ir matuojama mėginio sugertis spektrofotometru Genesys 10UV-Vis arba spektrofotometru U-3000, Hitachi 254 nm bangos ilgyje.

Vandens spalva nustatoma pagal LST EN ISO 7887:2000en. „Vandens kokybė. Spalvos nustatymas“ standartą. Tyrimams naudojami spektrofotometrai Genesys 10Vis ir U-3000 Hitachi.

2.2. Organinių junginių frakcijų nustatymo tyrimų metodika

Organiniai junginiai yra viena iš priežasčių, dėl kurių komplikuojasi amonio jonų, geležies ir mangano junginių šalinimas iš požeminio vandens. Pirmas uždavinys yra pritaikyti efektyviausią organinių junginių šalinimo technologiją. Tam, kad būtų teisingai parinkta technologija, reikia nustatyti, kokie organiniai junginiai vyrauja požeminiame vandenyje. Efektyvios technologijos parinkimui nebūtina nustatyti visų atskirų organinių junginių. Tačiau svarbu nustatyti, kokios organinių junginių frakcijos vyrauja požeminiame vandenyje. Tam tikslui yra naudojama Croue ir kolegų (1994) sukurta frakcionavimo metodika.

Mėginiai buvo imami iš Nidos, Preilos (III grupės (atvirųjų)), Taujėnų ir Petronių (II grupės (pusiau uždarytųjų)) vandenviečių gręžinių mišinių. Šios vandenvietės pasirinktos dėl padidintų geležies, amonio, mangano ir organinių junginių koncentracijų požeminiame vandenyje. Vandens kokybės rodikliai pateikti 2.1 lentelėje. Gautas analizės rezultatas – tai trijų mėginių koncentracijos kiekio aritmetinis vidurkis, kai skirtumas neviršija 5 %, kai skirtumas didesnis, koncentracijos yra nustatomos pakartotinai.

2.1 lentelė. Lietuvos vandenviečių požeminio vandens kokybės rodikliai

Table 2.1. Groundwater quality of Lithuania's wellfields

Vandens kokybės rodiklis, jo vienetai	Vandens kokybės rodiklio vertė ir standartinis nuokrypis				HN 24:2003 reikalavimai
	Nida	Preila	Taujėnai	Petronys	
pH, pH vienetai	7,4±0,1	7,2±0,1	7,4±0,1	7,3±0,1	6,5–9,5
Permanganato indeksas, mgO ₂ /l	6,0±0,3	5,0±0,6	4,0±0,2	3,2±0,2	0,5
UV ₂₅₄ sugertis, l/m	0,1±0,0	0,1±0,0	0,1±0,0	0,1±0,0	–
Spalva, mgPt/l	44±4	54±6	28±5	13±3	30
Bendroji geležis, µg/l	3170±54	2976±163	3998±60	1592±27	200
Amonis, mg/l	1,4 ±0,0	11,4 ±0,9	0,5 ±0,1	0,6 ±0,1	0,5
Manganas, µg/l	255 ±2	215 ±5	60 ±2	78 ±2	50

Vandens mėginiai buvo imami po 20 l ir transportuojami į Norvegijos mokslų ir technologijos universiteto vandens laboratoriją (Norwegian Science and Technology University Water laboratory) ir į Vilniaus Gedimino technikos

universiteto vandentvarkos laboratoriją. Vandens mėginiai laikomi šaldymo konteneriuose ir temperatūra buvo palaikoma iki 5 °C.

Frakcionavimo procedūra paremta Croue ir kolegų (1994) bei Bolto ir kolegų (1999) atliktais tyrimais, kurių metu buvo adsorbuotos skirtingos organinių junginių frakcijos naudojant skirtingas dervas. Naudojant tris skirtingas dervas išskiriamos 4 organinių junginių frakcijos: stipriai hidrofobinės rūgštys, silpnai hidrofobinės rūgštys, hidrofilinės įkrautos rūgštys ir hidrofilinės neutralios rūgštys.

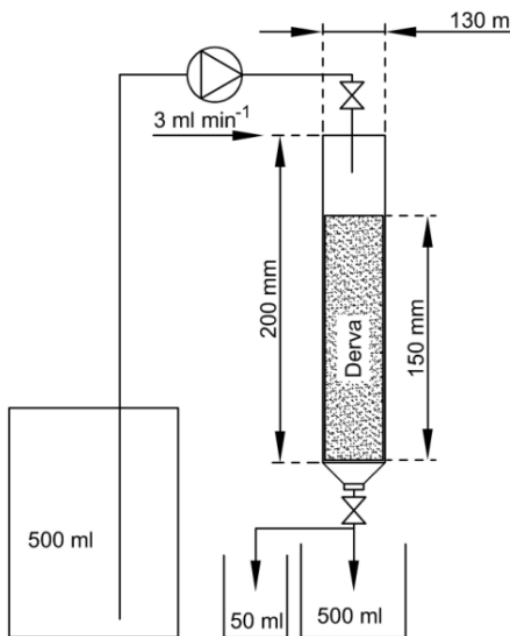
Frakcionavimo tyrimai atliekami po 2 kartus kiekvienam vandens mėginiui. Frakcionavimo tyrimams naudojamos 3 dervos: DAX-8, XAD-8 ir IRA-958. Paimami trys 20 cm aukščio ir 13 mm skersmens stikliniai vamzdeliai, į kuriuos supilama 15 cm dervos. 500 ml tiriamojo vandens nufiltruojama per 0,45 µm nitrato celiuliozinį filtrą. Į nufiltruotą mėginį dedama druskos rūgšties, kol pH rodiklio reikšmė tampa lygi 2,0. Tada mėginys filtruojamas per pirmąją kolonėlę, kurioje yra derva DAX-8. Filtravimo greitis – 3 ml/min. Pirmi 30 ml išpilami. Perfiltravus visą mėginį, paimama 50 ml vandens ir atliekami ištirpusios organinės anglies koncentracijos (IOA) nustatymo tyrimai. Likusi mėginio dalis filtruojama per antrąją kolonėlę, kurioje yra XAD-8 derva. Mėginio pH rodiklio reikšmė turi būti 2,0. Pirmi 30 ml yra išpilami. Nufiltravus šį mėginį, paimama 100 ml vandens ir atliekami ištirpusios organinės anglies koncentracijos nustatymo tyrimai. Likęs vanduo šarminamas su NaOH tirpalu, kol vandens pH rodiklio reikšmė pasiekia 8,0. Mėginys leidžiamas pro trečiąją kolonėlę, kurioje yra IRA-958 derva. Pirmieji 30 ml išpilami. Po filtravimo atliekami ištirpusios organinės anglies koncentracijos nustatymo tyrimai. Atlikus frakcionavimą, derva turi būti regeneruojama. DAX-8 ir XAD-8 regeneruojami pirmaisiai pro juos leidžiant 60 ml 0,1 M NaOH tirpalą, po to 60 ml dejonizuoto vandens, 60 ml 0,1 M HCl tirpalą ir 60 ml dejonizuoto vandens. IRA-958 regeneruojamas leidžiant pro dervą 60 ml 1 M NaOH/NaCl tirpalą, 60 ml dejonizuoto vandens, 60 ml 1 M HCl/HCl tirpalą ir 60 ml dejonizuoto vandens. Baigus regeneravimą, atliekami ištirpusios organinės anglies koncentracijos nustatymo tyrimai ir rezultatas neturi viršyti 0,2 mg/l. Frakcijų koncentracija apskaičiuojama:

SHR = IOA (neruošto vandens) – IOA (vandens pratekėjusio pro DAX-8 dervas);

SIHR = IOA (vandens pratekėjusio pro DAX-8 dervas) – IOA (vandens pratekėjusio pro XAD-8 dervas);

HIJ = IOA (vandens pratekėjusio pro XAD-8 dervas) – IOA (vandens pratekėjusio pro IRA-958 dervas);

HNJ = IOA (vandens pratekėjusio pro IRA-958 dervas).



2.1 pav. Frakcionavimo stendo schema

Fig. 2.1. Layout of fractionation setup

Bendrosios organinės anglies nustatymas požeminiame geriamajame vandenyje nustatomas pagal LST EN 1484:2002. „Vandens tyrimas. Nurodymai, kaip nustatyti bendrąją organinę anglį (TOC) ir ištirpusią organinę anglį (DOC) standartą“. Tyrimai buvo atliekami naudojant analizatorių Dohrmann Apollo 9000, Teledyne-Temar.

2.3. Koaguliacijos proceso laboratorinių tyrimų metodika

Tyrimams vandens mėginiai imami iš Nidos, Preilos, Taurėnų ir Petronių vandenviečių (Vandens kokybės rodikliai pateikti 2.1 lentelėje). Iš visų vandenviečių imami 3 lygiagretūs mėginiai. Tiriamasis vanduo pilamas į 20 l plastikinius indus. Indas pripildomas iki pat viršaus, kad būtų kuo mažesnis sąlytis su oru. Mėginiai vežami į laboratoriją (LST EN ISO 5667-3:2006; LST EN ISO 5667-5:2006/P:2007).

Atlikus literatūros analizę buvo pasirinkti koagulantai trys koagulantai: aliuminio sulfatas ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$) (efektyviai šalina geležies organinius kompleksinius junginius), polialiuminio chloridas (PAC18, 9 % Al) (platus pH intervalas, mažesnės dozės nei kitų koagulantų) ir geležies chloridas ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (efektyviai šalina organinius junginius). Polialiumino chloridas yra tirpalo pavidalo, kuriame yra $\sim 0,9$ g/l aliuminio. Aliuminio sulfatas ir geležies chloridas yra druskų pavidalu, todėl gaminami tirpalai, kuriuose buvo 1 g/l aliuminio ir 1 g/l geležies. Atlikus mokslinės literatūros analizę ir pasinaudojus praktikoje įgytomis žiniomis pasirinktos penkios koagulantų dozės: 3 mg/l; 5 mg/l; 7 mg/l; 10 mg/l; 15 mg/l (dozės yra paskaičiuotos miligramai gryno aliuminio arba geležies į 1 litrą vandens). Norint nustatyti efektyviausią koagulantą, reikia atlikti laboratorinius tyrimus su kiekvienu konkrečiu vandens mėginiu. Tam tikslui reikia įvertinti tiriamojo vandens mėginio pH, geležies junginių, amonio jonų ir mangano junginių koncentracijas, organinių junginių, vandens spalvą ir likutinio aliuminio koncentraciją. Laboratorinis tyrimas atliekamas 1 l mėginio su atitinkama koagulianto doze 1 min maišant 280 aps/min greičiu ir 20 min 30 aps/min greičiu, paskui 30 min leidžiama nusistovėti. Tokie koaguliacijos proceso režimai buvo pasirinkti atlikus mokslinės literatūros analizę. Po koaguliacijos proceso vanduo nufiltruojamas pro popierinius filtrus ir atliekama kiekybinė analizė. Proceso tyrimas atliekamas tris kartus.

Atliekant koaguliacijos proceso tyrimą esant skirtingomis sąlygomis tyrimams naudojamas polialiuminio chloridas. Koagulianto dozės 5 mgAl/l. pH reikšmės mėginiuose – 5,5, 6,0, 6,5, 7,0, 7,5. Taip pat po koaguliacijos proceso buvo atliekamas frakcionavimas pagal anksčiau aprašytą metodiką.

Po koaguliacijos procesų atliekami vandens kokybės nustatymo tyrimai pagal tokias metodikas:

Vandens pH matuojamas prietaisu MultiLine.

Bendroji geležis vandenyje nustatoma pilant 1,10 – fenantrolino tirpalą į tiriamąjį mėginį, susidaro oranžinis kompleksinis junginys, kurio spalvos intensyvumas išmatuojamas spektrometru Genesys 10VT 510 nm bangos ilgyje (LST ISO 6333:1995).

Amonio koncentracija vandenyje nustatoma spektrometriniu būdu mėlynos spalvos kompleksinį junginį matuojant spektrometru Genesys 10VT 655 nm bangos ilgyje (LST ISO 7150-1:1998).

Mangano koncentracija vandenyje nustatoma spektrometriniu būdu oranžiniai raudonos spalvos kompleksinį junginį matuojant spektrometru Genesys 10VT 450 nm bangos ilgyje (LST ISO 6333-1998).

Nustatant vandens UV_{254} sugertį vandens mėginys nufiltruojamas per 0,45 μm porų dydžio membraninį filtrą ir matuojama mėginio sugertis

spektrofotometru Genesys 10UV-Vis arba spektrofotometru U-3000, Hitachi 254 nm bangos ilgyje.

Permanganato indeksas (PI) nustatomas pagal LST EN ISO 8467. „Vandens kokybė. Permanganato indekso nustatymas“ standartą.

Bendrosios organinės anglies nustatymas požeminiame geriamajame vandenyje nustatomas pagal LST EN 1484:2002. „Vandens tyrimas. Nurodymai, kaip nustatyti bendrąją organinę anglį (TOC) ir ištirpusią organinę anglį (DOC) standartą“. Tyrimai buvo atliekami naudojant analizatorių Dohrmann Apollo 9000, Teledyne-Temar.

Aliuminio koncentracija vandenyje nustatomas atominės sugerties metodu naudojant atominį spektrometrą SIMAA 6100 309,3 nm bangos ilgyje (LST ISO 15586-2004).

Gauti tyrimų rezultatai – tai trijų mėginių koncentracijos kiekio aritmetinis vidurkis, kai skirtumas neviršija 5 %, kai skirtumas didesnis, koncentracijos yra nustatomos pakartotinai.

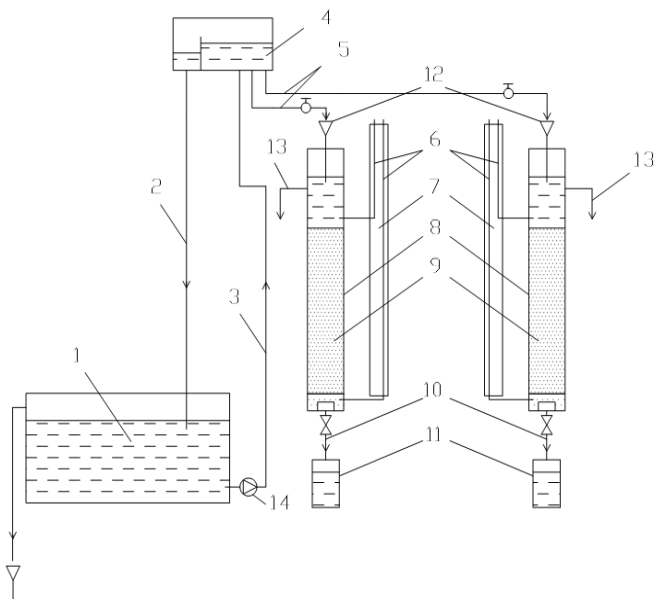
2.4. Filtravimo užpildų gerinant požeminio vandens kokybę tyrimų metodika

Vandens mėginiai buvo imami iš Taujėnų miesto vandenvietės (vandens kokybės rodikliai pateikti 2.1 lentelėje). Mėginiai vežami į Vilniaus Gedimino technikos universiteto vandentvarkos laboratoriją. Eksperimentiniams tyrimams sukonstruotas laboratorinis stendas (2.2 pav.). Laboratorinį modelį sudaro 200 l talpa, siurblys, persiliejo talpa, du 1,5 m aukščio, 65 mm vidinio skersmens plastikiniai vamzdžiai.

Prieš supilant filtravimo užpildus į vamzdžius, jie gerai išplaunami, išdžiovinami ir nusijojami. 20 cm nuo apačios pripilama palaikančiojo sluoksnio: skaldos. Užpildas yra 1 m aukščio. Filtravimo greitis $3 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$. Greitis apskaičiuojamas pagal formulę:

$$v = \frac{Q}{A}, \quad (2.1)$$

čia v – filtravimo greitis, $\text{m}^3/\text{m}^2/\text{h}$, Q – vandens debitas, m^3/h , A – filtravimo plotas, m^2 .



2.2 pav. Filto užpildų tyrimų laboratorinis stendas

- (1 – nevalytas vanduo; 2 – vandens pertekliaus grąžinimo linija; 3 – slėgio linija;
 4 – pastovaus lygio cirkuliacinis bakas; 5 – vandens į filtro modelį tiekimo linija;
 6 – pjezometrai; 7 – graduotas pjezometrų skydas; 8 – filtro modelio korpusas;
 9 – filtravimo užpildas; 10 – filtrato nuleidimo linija; 11 – mėginių indas;
 12 – paskirstymas, 13 – paplavų nuleidimo linija)

Fig. 2.2. Experimental setup of filter media reserch

- (1 – raw water; 2 – excess water return line; 3 – pressure line; 4 – constant level tank;
 5 – water supply line; 6 – pjesometers; 7 – shield of pjesometer; 8 – filter model;
 9 – filter media; 10 – filtrate drain line, 11 – sample vessel; 12 – distribution unit;
 13 – drain line)

Pirmu etapu plastikiniai vamzdžiai užpildomi dviem skirtingais užpildais: ceolitu ir Birm užpildais, antru etapu – kvarciniu smėliu ir kvarciniu smėliu su oksiduojančiomis bakterijomis (užpildų savybės pateiktos 2.2 lentelėje). Šie užpildai pasirinkti dėl skirtingų jų savybių. Ceolitas dėl gebėjimo šalinti amonio jonus. Birm užpildas – tai aliuminio silikato granulės, padengtos mangano druskomis. Šis užpildas turi oksidacinių savybių, kurios padeda efektyviau šalinti geležies ir mangano junginius. Kvarcinis smėlis dažniausiai naudojamas užpildas geležies junginių šalinimui iš požeminio vandens. Kvarcinis smėlis, su oksiduojančiomis bakterijomis – tai kvarcinis smėlis, kuris kelis metus buvo

naudojamas UAB „Vilniaus vandenų“ Antavilių vandens ruošyklos vandens filtruose. Šiame smėlyje esančios bakterijos geba oksiduoti amonio jonus ir mangano junginius.

2.2 lentelė. Naudotų filtrų užpildų fizikinės savybės

Table 2.2. Physical properties of used filter medias

Užpildas	Ekvivalentinis dalelių skersmuo, mm	Tankis, g/cm ³	Užpildo poringumas, %	Nevienodumo koeficientas
Kvarcinis smėlis	1,0–2,0	2,6–2,65	40–42	1,17
Birm	0,59	2	10–40	1,96
Kvarcinis smėlis su oksiduojančiom bakterijom	1,0–2,0	2,6–2,65	40–42	1,17
Ceolitas	0,3–0,6	2,2	24–32	1,85

Į vandens talpą supilama 120 l tiriamojo vandens, įdedama 5 mg Al/l polialuminio chlorido. Maišoma 1 min 280 aps/min greičiu ir 20 min 30 aps/min greičiu, paskui 30 min leidžiama nusistovėti ir filtruojama. Kas 10 l paaimami vandens mėginiai ir atliekami vandens tyrimai (bendroji geležis, amonis, manganas, permanganato indeksas).

Gautas tyrimų rezultatai – tai trijų mėginių koncentracijos kiekio aritmetinis vidurkis, kai skirtumas neviršija 5 %, kai skirtumas didesnis, koncentracijos yra nustatomos pakartotinai.

2.5. Geriamojo vandens ruošimo įrenginių stendas ir tyrimų metodika

Geriamojo vandens ruošimo įrenginių stendas sumontuotas UAB „Neringos vandenys“ Nidos vandenvietėje. Nidos vandenvietė (55°33'N21°04'E) yra Kuršių Nerijoje, kurią iš vienos pusės skalauja Baltijos jūra, o iš kitos pusės – Kuršių marios. Nidos vandenvietė priklauso atvirojo tipo vandenviečių grupei. Tai vandenvietė, kuri eksploatuoja atvirus iš viršaus gruntinio vandens sluoksnius. Ši vandenvietė priklauso IIIb pogrupiui, kadangi yra arti paviršinio vandens šaltinių, t.y. marių. Šios vandenvietės požeminio vandens ištekliai šaltinis yra pačiu vandeninguoju sluoksniu tekantis gruntinio vandens srautas, kurį nuolat papildo iki gruntinio vandens lygio per aeracijos zoną įsisunkiantys krituliai. Nidos vandenvietė yra už 3 km į šiaurinę nuo miesto centro. Rytiniu šonu ji prisiglaudusi prie marių. Nidos vandenvietėje gruntinio vandens lygis nusistovi 2–5 m gylyje, o marių pakrantėje jis praktiškai sutampa su marių lygiu.

Vandeningasis sluoksnis sudarytas iš vidutinio ir smulkaus jūrinio-eolinio smėlio, kurios storis yra 14–20 m. Vidutiniškai per metus Nidos vandenvietė išgauna 533 m³/h (mažiausiai – gruodžio, daugiausiai – rugpjūčio mėnesiais). Šioje vandenvietėje yra padidėjusios geležies, mangano, amonio, organinių junginių koncentracijos. Pasak Klimo (2006), šioje vandenvietėje nėra taršos šaltinio ir šių junginių atsiradimo vandenyje šaltinis yra jūrinėse nuogulose susikaupęs gruntinis vanduo. Nidos vandenvietės gręžinių mišinio kokybės rodikliai pateikti 2.3 lentelėje.

2.3 lentelė. Nidos vandenvietės požeminio vandens gręžinių mišinio kokybės rodikliai (UAB „Neringos vandenys“ duomenys)

Table 2.3. Groundwater quality data from Nida different wellfields (Data of UAB „Neringos vandenys“)

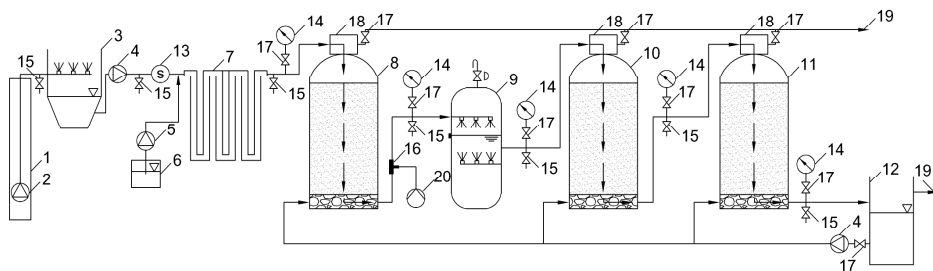
Vandens kokybės rodiklis, jo vienetai	Vandens kokybės rodiklio vertė 1995 m.	Vandens kokybės rodiklio vertė 2002 m.
Permanganato indeksas, mg O ₂ /l	5,92	6,27
Bendroji geležis, µg/l	6400	4280
Amonis, mg/l	3,65	3,17
Manganas, µg/l	260	250
Spalva, mgPt/l	-	53

Geriamojo vandens ruošimo įrenginių stendas (2.3 pav.) sukonstruotas prie Nidos vandenvietės gręžinio Nr. 2. Šio gręžinio požeminio vandens kokybė labai artima Nidos vandenvietės gręžinių mišinio vandens kokybei. Šiame vandenyje leistinas normas viršija geležies, amonio, mangano junginių koncentracijos, permanganato indekso ir spalvos rodikliai. 2.4 lentelėje pateikti 2-ojo gręžinio vandens kokybės rodikliai.

2.4 lentelė. 2-ojo gręžinio požeminio vandens kokybės rodikliai

Table 2.4. Quality data from groundwater well No 2

Vandens kokybės rodiklis, jo vienetai	Vandens kokybės rodiklio vertė ir standartinis nuokrypis
pH, pH vienetai	7,39±0,07
Permanganato indeksas, mg O ₂ /l	6,02±0,32
Bendroji geležis, µg/l	5652±222
Amonis, mg/l	1,66±0,08
Manganas, µg/l	252±10
Spalva, mgPt/l	34±2
UV ₂₅₄ , l/m	0,112±0,005



2.3 pav. Geriamojo vandens ruošimo įrenginių stendas

(1 – gręžinys; 2 – siurblys; 3 – atvirasis aeratorius; 4 – siurblys; 5 – koagulianto dozatorius; 6 – koagulianto talpa; 7 – reakcijos kamera; 8 – I slėginis filtras; 9 – uždarusis aeratorius; 10 – II slėginis filtras; 11 – III slėginis filtras; 12 – švaraus vandens talpa; 13 – vandens skaitiklis; 14 – manometras; 15 – mėginių paėmimo čiaupas; 16 – inžektorius; 17 – sklendė; 18 – filtro valdymo vožtuvas; 19 – nuleidimas į nuotakyną; 20 – kompresorius)

Fig. 2.3. Tested drinking water treatment plant setup

(1 – well; 2 – pump; 3 – open aerator; 4 – pump; 5 – coagulant dosing pump; 6 – coagulant tank; 7 – reaction chamber; 8 – first filtre; 9 – closed aerator; 10 – second filtre; 11 – third filtre; 12 – clean water tank; 13 – water meter; 14 – manometre; 15 – sample taking place; 16 – injector; 17 – valve; 18 – filter control valve; 19 – discharge into wastewater network; 20 – compressor)



2.4 pav. Geriamojo vandens ruošimo įrenginių stendo patalpa ir koagulianto talpa bei koagulianto dozatorius

Fig. 2.4. Place of tested drinking water treatment plant setup, coagulant tank and coagulant dosing pump



2.5 pav. Atvirasis aeratorius ir slėginiai filtrai

Fig. 2.5. Open aerator and pressure filters

Vandens ruošimo įrenginiai paleisti 2012 04 ir veikė iki 2012 12 (8 mėnesius). Tyrimams naudojamos dvi vandens ruošimo technologijos.

Pirmojoje vandens ruošimo technologijoje vanduo iš gręžinio pakeliamas siurbliu ir paduodamas į atvirąjį aeratorių. Vandens debitas 100 l/h. Atvirasis aeratorius – tai 200 l talpa, į kurią purškiamas vanduo pro specialų įrenginį ir vanduo persilieja per tris slenksčius su skylutėmis. Slenksčiai ir skylutės slenksčiuose yra tam, kad kuo didesnis vandens paviršius prisotintų oro deguonimi, kad efektyviau oksiduotųsi sieros vandenilis ir geležis. Iš atvirojo aeratoriaus siurbliu vanduo tiekiamas į pirmąjį filtrą. Filtravimo greitis 2,5–3,0 m³/m²/h. Prieš filtrą į vandenį dozatorius “SMART DIGITAL DDA” dozuoja 5 mgAl/l koagulantą polialiuminio chloridą. Koaguliantas dozuojamas tam, kad vyktų koaguliacijos procesas, kurio metu susidarytų koagulianto ir organinių junginių dribsniai, kurie pašalinami filtruojant pro smėlio filtrą. Koaguliantas patenka į 50 metrų ilgio DN25 skersmens plastikinį vamzdį. Šis vamzdis naudojamas kaip reakcijos kamera, kad būtų laiko susidaryti dribsniams. Vanduo reakcijos kameroje išbūna 22 min. Toliau vanduo patenka į pirmąjį slėginį filtrą (Aukštis – 1200 mm, skersmuo – 250 mm). Šio filtro užpildas yra kvarcinis smėlis, kurio frakcija 1–2 mm. Šis filtras turi sumažinti geležies ir organinių junginių koncentracijas. Po šio filtro vanduo teka į uždarąjį aeratorių (Aukštis – 1100 mm, skersmuo – 200 mm). Aeratorius reikalingas tam, kad vanduo prisotintų deguonimi, kuris reikalingas tolimesniam amonio jonų ir mangano junginių oksidavimui. Antrame darbo etape prie uždarojo aeratoriaus prijungtas kompresorius, kuris vandenį papildomai prisotindavo deguonimi. Po aeratoriaus vanduo patenka į antrą slėginį filtrą (Aukštis – 1200 mm, skersmuo –

250 mm), kuris yra užpildytas natūraliu ceolitu (frakcija 0,3–0,6 mm). Po antro filtro vanduo patenka į trečiąją filtrą (Aukštis – 1200 mm, skersmuo – 250 mm), kuris yra užpildytas kvarciniu smėliu su oksiduojančiomis bakterijomis (frakcija 1–2 mm). Po trečiojo filtro išteka švarus vanduo. Po siurblio, kuris vandenį paduoda į filtrus yra įmontuotas vandens skaitiklis. Prieš kiekvieną filtrą ir po filtro sumontuoti manometrai, skirti slėgio nuostoliams matuoti. Pagal šiuos duomenis sprendžiama, kad reikia filtrus plauti. Vanduo filtruojamas iš viršaus į apačią, o plovimas vyksta iš apačios į viršų. Filtrai plaunami filtruotu vandeniu, kuris surenkamas į 1 m³ talpą. Filtrai plaunami tada, kai slėgių skirtumai viršija 0,6 bar arba, kai vandens kokybės rodikliai viršija leistinas normas. Filtrų plovimo greitis 20 m³/m²/h, plovimo trukmė – 15 min.

Antrojoje vandens ruošimo technologijoje naudojami tie patys įrenginiai ir tos pačios sąlygos, tik antrame filtre vietoj ceolito filtravimo užpildo naudojamas kvarcinis smėlis su oksiduojančiomis bakterijomis (frakcija 1–2 mm). Tai kvarcinis smėlis, kuris kelis metus buvo naudojamas UAB „Vilniaus vandenų“ Antavilių vandens ruošyklos vandens filtruose. Šiame smėlyje esančios bakterijos geba oksiduoti amonio jonus ir mangano junginius.

Vandens mėginiai imami po 1 l iš 7 vandens mėginių pėmimo vietų: iš gręžinio, po atvirojo aeratoriaus, po reakcijos kameros, po I filtro, po uždarojo aeratoriaus, po II filtro ir po III filtro. Vandens mėginiai laikomi šaldymo konteneriuose ir temperatūra buvo palaikoma iki 5 °C. Mėginiai buvo gabenami 1 parą į UAB „Vilniaus vandenys“ Geriamojo vandens laboratoriją. Vandens mėginiuose atliekami geležies, amonio, mangano, organinių junginių, spalvos, vandens pH, ištirpusio deguonies ir likutinio aliuminio nustatymo tyrimai.

2.6. Statistinis duomenų apdorojimas

Statistinis duomenų apdorojimas atliekamas apskaičiuojant gautų tyrimų rezultatų aritmetinį vidurkį ir imties standartinį nuokrypį atitinkamai pagal formules:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}, \quad (2.2)$$

$$S_r = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}, \quad (2.3)$$

čia $\bar{x}$ – rodiklio reikšmių aritmetinis vidurkis; x_i – i-toji rodiklio reikšmė; n – rodiklio reikšmių skaičius; S_r – rodiklio imties standartinis nuokrypis.

Gautas tyrimų rezultatas – tai n -tyrimų koncentracijos kiekio aritmetinis vidurkis, kai skirtumas neviršija 5 %. Priešingu atveju koncentracijos yra nustatomos pakartotinai.

Vandens kokybės nustatymo metodų teisingumas neviršija 5 %.

Koreliacijos ryšio patikimumą įvertina koreliacijos ryšio patikimumo kriterijus:

$$t_f = \frac{R}{S_r}, \quad (2.4)$$

čia R – koreliacijos koeficientas, S_r – standartinė koreliacijos koeficiento paklaida.

$$S_r = \sqrt{\frac{1 - R^2}{n - 2}}, \quad (2.5)$$

$$t_f = \frac{R\sqrt{n - 2}}{\sqrt{1 - R^2}}. \quad (2.6)$$

Jei $t_f > t_{05 \text{ ar } 01}$, reiškia koreliacijos ryšys esminis nurodytam patikimumo lygiui.

$t_{05 \text{ ar } 01}$ gauname pagal Stjudento kriterijų iš lentelių (Čekanauskas ir Murauskas 2000, 2002).

2.7. Antrojo skyriaus išvados

1. Eksperimentiniam kiekybinių organinių junginių nustatymo metodikų palyginimui naudojamos penkios tyrimų metodikos: keturios iš jų yra standartinės ir viena – alternatyvi. Šios metodikos lyginamos tarpusavyje.
2. Organinių junginių šalinimo iš vandens technologijos parinkimui reikia nustatyti, kokios organinių junginių frakcijos vyrauja požeminiame vandenyje. Šiam tikslui naudojama organinių junginių fracionavimo metodika.

3. Norint nustatyti efektyviausią koagulantą, jo dozę bei sąlygas, kurios būtų naudojamos gamybinėmis sąlygomis, pirmiausia šiuos tyrimus reikia atlikti laboratorinėmis sąlygomis.
4. Skirtingų užpildų filtravimo efektyvumas nustatomas laboratorinėmis sąlygomis filtruojant natūralų požeminį vandenį. Įvertinus filtravimo užpildų techninius parametrus sprendžiama, kuriuos iš jų naudoti tolimesniuose tyrimuose gamybinėmis sąlygomis.
5. Įvertinus atliktus frakcionavimo, koaguliacijos, filtravimo efektyvumo tyrimus pasiūlyti geriamojo vandens ruošimo įrenginiai, kurie pašalina amonio jonus, geležies, mangano ir organinius junginius iš požeminio vandens.

Geriamojo vandens kokybės ir ruošimo įrenginių tyrimų rezultatai

Šiame skyriuje pateikta kiekybinių organinių junginių nustatymo metodų palyginamoji analizė, Lietuvos vandenviečių požeminiame vandenyje vyraujančių organinių junginių frakcijų tyrimų rezultatai, koagulantų efektyvumo nustatymo tyrimų rezultatai, skirtingų filtravimo užpildų efektyvumo tyrimų rezultatai bei geriamojo vandens ruošimo įrenginių, kompleksiškai šalinančių amonio jonus, geležies, mangano ir organinius junginius iš požeminio vandens, taikymo tyrimų rezultatai.

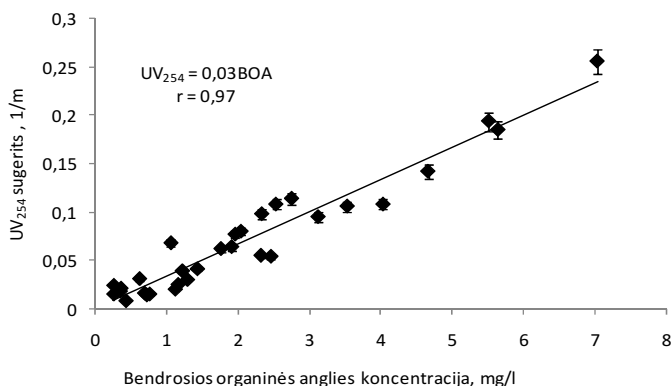
Skyriaus tematika paskelbta dvylika autorės straipsnių (Albrektienė ir Rimeika 2010; 2010; 2011, Baranovskaitė ir Albrektienė 2011, Valentukevičienė ir Albrektienė 2012, Albrektienė *et al.* 2010; 2011; 2011 2012; 2012; 2012; 2013).

3.1. Organinių junginių nustatymo metodų lyginamosios analizės rezultatai

Atlikus kiekybinius organinių junginių nustatymo tyrimus pagal metodikas, pateiktas 2.1 skyriuje, skirtinguose geriamojo vandens šaltiniuose (Nidos,

Preilos, Juodkrantės, Ukmergės vandenviečių, Ukmergės rajono miestelių (Taujėnų, Petronių, Valų, Kanciškių, Tulpiakiemio), Varėnos rajono miestelių (Spenglos, Nedzingės), Klaipėdos miesto III-osios vandenvietės bei Vilniaus miesto vandenviečių (Sereikiškių parko, Kirtimų, Antavilių, Tuputiškių, Aukštųjų Panerių, Naujųjų Verkių) vandenyje), ieškoma priklausomybė tarp bendrosios organinės anglies koncentracijos ir UV_{254} sugerties, permanganato indekso ir UV_{254} sugerties, vandens spalvos ir bendrosios organinės anglies koncentracijos, tarp vandens spalvos ir permanganatinio indekso, tarp vandens spalvos ir bichromatinio skaičiaus. 3.1–3.5 grafikuose vienas taškas atitinka tyrimus, atliktus viename mėginių paėmimo taške. Gautas tyrimų rezultatas – trijų mėginių koncentracijos aritmetinis vidurkis, tyrimų reikšmingumo lygmuo 0,05.

Atlikus eilę bendrosios organinės anglies koncentracijos nustatymo tyrimų įvairiuose miestų vandenviečių neruošto ir ruošto vandens mėginiuose, matoma, kad bendrosios organinės anglies koncentracija yra pasiskirsčiusi intervale nuo 0,75 mg/l iki 8 mg/l. Bendrosios organinės anglies koncentracija pagal 98/83/EB direktyvą yra neregamentuojama. Ši direktyva nurodo, kad turi būti sekama šio rodiklio koncentracija ir be nebūdingų žymių pokyčių. Tai reiškia, kad nuolat atliekant šio rodiklio nustatymo tyrimus, neturi būti didelių koncentracijų pokyčių. Pagal šio rodiklio duomenis galima teigti, kad geriamajame vandenyje, kuris tiekiamas iš gręžinių, organinių junginių nėra labai daug. Tik keliuose taškuose bendrosios organinės anglies koncentracija yra tarp 6–8 mg/l. Tai rodo, kad tose vandenvietėse yra daugiau natūralių organinių medžiagų. 3.1 paveiksle pateikta priklausomybė tarp bendrosios organinės anglies koncentracijos ir UV_{254} sugerties.

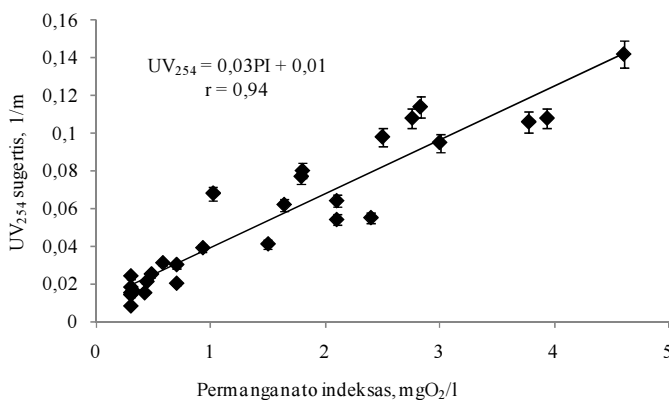


3.1 pav. Priklausomybė tarp bendrosios organinės anglies koncentracijos ir UV_{254} sugerties

Fig. 3.1. Dependence between total organic carbon concentration and UV_{254} absorbance

3.1 paveiksle pateikta tiesinė priklausomybė $UV_{254} = 0,03BOA$ tarp bendrosios organinės anglies koncentracijos ir UV_{254} sugerties, koreliacijos koeficientas lygus 0,97, tai rodo, kad tarp bendrosios organinės anglies koncentracijos ir UV_{254} sugerties yra stiprus ryšys, kadangi koreliacijos koeficientas artimas 1 (Čekanauskas ir Murauskas 2000, 2002). Panašius rezultatus publikavo Ratnaweera su kolegomis (1999) $r = 0,93$, bei Ekebrokk (1999) $r = 0,94$. Paskaičiavus koreliacijos patikimumo kriterijų, nustatyta, kad t_f lygus 19,7, o tai yra daugiau už $t_{0,05} = 2,0$ ir daugiau už $t_{0,01} = 2,8$, reiškia koreliacijos ryšys esminis 95 % ir 99 % patikimumo lygiui. Iš gautų duomenų galima daryti išvadą, kad kuo didesnė UV_{254} sugertis, tuo didesnė bendrosios organinės anglies koncentracija vandenyje. Taip pat išmatavus UV_{254} sugertį ir įstačius gautus duomenis į tiesinę lygtį, galima apskaičiuoti bendrosios organinės anglies koncentraciją požeminiame vandenyje. Kadangi 254 nm bangos ilgyje geriausiai šviesą sugeria aromatiniai junginiai, tai stebint šią tiesinę priklausomybę, galima teigti, kad visuose tirtuose požeminio vandens mėginiuose vyrauja aromatiniai organiniai junginiai.

3.2 paveiksle pateikta UV_{254} sugerties ir permanganato indekso priklausomybė.

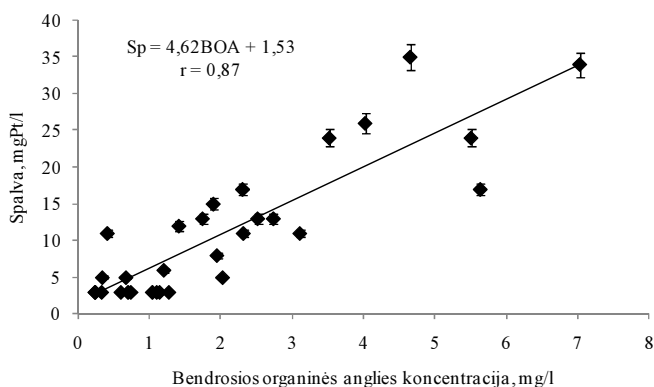


3.2 pav. Priklausomybė tarp permanganato indekso ir UV_{254} sugerties
Fig. 3.2. Dependence between permanganate index and UV_{254} absorbance

3.2 paveiksle pateikta tiesinė priklausomybė tarp UV_{254} sugerties ir permanganato indekso reikšmės, kuri aprašyta $UV_{254} = 0,03PI + 0,01$ lygtimi ir jos koreliacijos koeficientas lygus 0,94. Iš gautų duomenų matoma, kad tarp UV_{254} sugerties ir permanganato indekso yra labai stipri teigiama koreliacija. Apskaičiavus koreliacijos patikimumo kriterijų, nustatyta, kad t_f lygus 15, o tai yra daugiau už $t_{0,05} = 2,0$ ir daugiau už $t_{0,01} = 2,8$, reiškia koreliacijos ryšys

esminis 95 % ir 99 % patikimumo lygiui. Tokie rezultatai leidžia teigti, kad organinių junginių nustatymui UV_{254} sugerties metodą galima naudoti vietoje permanganato indekso nustatymo.

3.3 paveiksle pateikta vandens spalvos priklausomybė nuo bendrosios organinės anglies koncentracijos.

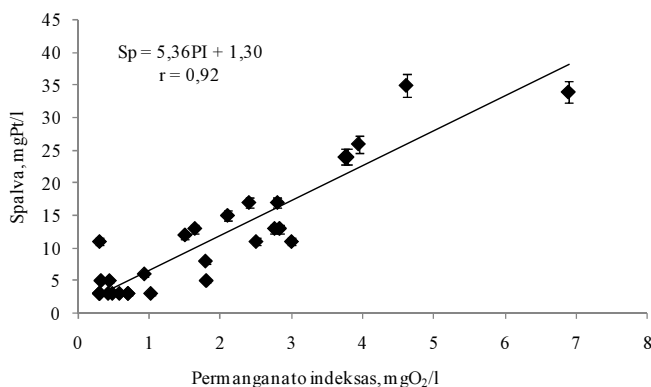


3.3 pav. Priklausomybė tarp bendrosios organinės anglies koncentracijos ir vandens spalvos

Fig. 3.3. Dependence between total organic carbon concentration and water color

Iš pateikto paveikslo matoma, kad yra tiesinė priklausomybė ($Sp = 4,62BOA + 1,53$) tarp vandens spalvos ir bendrosios organinės anglies koncentracijos. Koreliacijos koeficientas lygus 0,87. Tai rodo stiprią teigiamą tiesinę koreliaciją. Paskaičiavus koreliacijos patikimumo kriterijų, nustatyta, kad t_f lygus 6,6, o tai yra daugiau už $t_{0,05} = 2,0$ ir daugiau už $t_{0,01} = 2,8$, reiškia koreliacijos ryšys esminis 95 % ir 99 % patikimumo lygiui. Tokie rezultatai gaunami, todėl, kad bendrosios organinės anglies koncentracija parodo suminį visų vandenyje esančių organinių junginių kiekį. Tai gali būti ir gamtinės kilmės, ir žmogaus taršos organiniai junginiai. Spalvoti organiniai junginiai yra gamtinės kilmės humusinės medžiagos, kurios suteikia vandeniui spalvą.

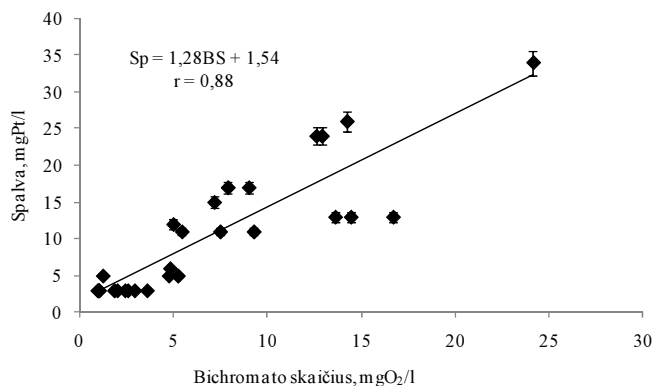
3.4 paveiksle pateikta priklausomybė tarp spalvos nuo permanganato indekso.



3.4 pav. Priklausomybė tarp permanganato indekso ir vandens spalvos
Fig. 3.4. Dependence between permanganate index and the water color

Iš šio paveikslo matoma, kad priklausomybės ($Sp = 5,36 PI + 1,30$) tarp vandens spalvos ir permanganato indekso koreliacijos koeficientas yra 0,92. Tai rodo labai stiprią tiesinę koreliaciją. Paskaičiavus koreliacijos patikimumo kriterijų, nustatyta, kad t_f lygus 12,5, o tai yra daugiau už $t_{0,05} = 2,0$ ir daugiau už $t_{0,01} = 2,8$, reiškia koreliacijos ryšys esminis 95 % ir 99 % patikimumo lygiui. Tokį rezultatą galima paaiškinti tuo, kad kalio permanganatas nėra labai stiprus oksidatorius ir jis geba suoksiduoti tik dalį organinių junginių ir tai dažniausiai būna gamtinės kilmės organiniai junginiai. O gamtinės kilmės junginiai suteikia vandeniui spalvą.

3.5 paveiksle pateikta priklausomybė tarp vandens spalvos ir bichromato skaičiaus.



3.5 pav. Priklausomybė tarp bichromato skaičiaus ir vandens spalvos
Fig. 3.5. Dependence between bichromate value and water color

Šiuo atveju vandens spalvos priklausomybės ($Sp = 1,28 BS + 1,54$) nuo bichromato skaičiaus koreliacijos koeficientas yra 0,88. Paskaičiavus koreliacijos patikimumo kriterijų, nustatyta, kad t_f lygus 9,9, o tai yra daugiau už $t_{0,05} = 2,0$ ir daugiau už $t_{0,01} = 2,8$, reiškia koreliacijos ryšys esminis 95 ir 99 % patikimumo lygiui. Tokie rezultatai gauti, todėl, kad kalio bichromatas yra stipresnis oksidatorius už kalio permanganatą ir gali suoksiduoti daugiau organinių junginių. Jis gali suoksiduoti ne tik gamtinius organinius junginius, bet ir dirbtinai į vandenį patekusius organinius junginius. O vandens spalva priklauso nuo gamtinių organinių junginių.

Gamtinė kilmės organiniai junginiai paprastai randami tiek paviršiniame, tiek požeminiame vandenyje. Tik požeminiame vandenyje jų koncentracijos yra mažesnės. Gamtinės kilmės organinių junginių koncentracijas galima nustatyti taikant netiesioginius metodus. Organiniai junginiai požeminiame vandenyje paprastai yra natūralios kilmės. Nepaisant jų kilmės, reikia nustatyti jų koncentraciją vandenyje ir pritaikyti vandens ruošimo metodus siekiant išlaikyti gerą geriamojo vandens kokybę. Šiuo metu taikomi metodai reikalauja brangių ir sudėtingų įrenginių ir/arba cheminių reagentų naudojimo. Kiekybiniai organinių junginių matavimai gali būti atliekami tik laboratorijose, nes vargu ar įmanoma gabenti sunkius ir vertingus prietaisus arba didelį reagentų kiekį. O vandens ruošimo įrenginių paleidimo metu, tai yra beveik neįmanoma, kad turėti visus reikalingus prietaisus bei priemones vietoje. UV₂₅₄ sugerties ir vandens spalvos nustatymo metodai nereikalauja reagentų bei sudėtingos technikos. Šių parametrų nustatymui reikalingas tik spektrometras, kuris pajėgtų matuoti vandens sugertį 254 ir 436 nm bangų ilgių intervale ir filtravimo įrangos. Taip pat šiais metodais labai greitai galima atlikti vandens kokybės tyrimus. Tai ypač svarbu, kai vykdomi geriamojo vandens ruošimo įrenginių paleidimo-derinimo darbai.

3.2. Organinių junginių frakcijų nustatymo tyrimų rezultatai

Kuo daugiau organinių junginių vandenyje, tuo sudėtingiau šalinasi geležies, mangano junginiai ir amonio jonai. Organiniai junginiai sudaro hidrofobinę plėvelę ant grūdėtojo užpildo grudelių, dėl kurios sumažėja užpildo filtravimo efektyvumas. Organiniai junginiai gali sudaryti kompleksinius junginius su metalais, šiuos junginius sunku pašalinti naudojant vien oksidavimą. Jei vandenyje didelės organinių junginių koncentracijos, pirmiausia organiniai junginiai suvartoja deguonį ir jo nepakankamai lieka kitų elementų (geležies, amonio ir mangano junginių) oksidacijai. Duotuoju atveju, Nidos, Preilos (III grupės (atvirųjų) ir Taujėnų, Petronių (II grupės (pusiau uždarytųjų)

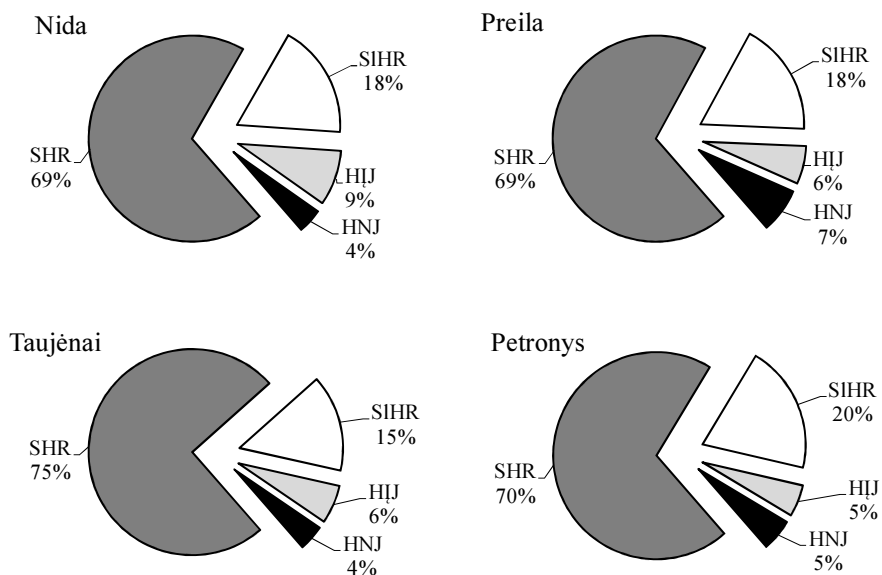
vandenviečių požeminiame vandenyje yra gausu organinių junginių atitinkamai (bendrosios organinės anglies koncentracija 9,63 mg/l, 5,63 mg/l, 4,33 mg/l ir 3,85 mg/l). Organinius junginius reikia šalinti iš vandens, kad efektyviai pasišalintų geležies, mangano junginiai ir amonio jonai. Reikia nustatyti, kokios organinių junginių frakcijos dominuoja požeminiame vandenyje ir parinkti tinkamiausią organinių junginių šalinimą metodą. 3.1 lentelėje pateikti Nidos, Preilos (III grupės (atvirųjų)) ir Taujėnų bei Petronių (II grupės (pusiau uždaryjū)) vandenviečių požeminio vandens organinių junginių frakcijų koncentracijos.

3.1 lentelė. Lietuvos vandenviečių požeminio vandens organinių junginių frakcijų koncentracijos.

Table 3.1. Concentrations of organic compounds fractions in groundwater of Lithuania wellfields

Vandens kokybės rodiklis, jo vienetai	Vandens kokybės rodiklio vertė ir standartinis nuokrypis			
	Nida	Preila	Taujėnai	Petronys
Bendroji organinė anglis (BOA), mg/l	9,63±0,08	5,63±1,02	4,33±0,04	3,85±0,32
Ištirpusis organinė anglis (IOA), mg/l	8,07±0,25	5,07±0,64	4,06±0,15	3,27±0,24
Ištirpusi organinė anglis po dervos DAX-8, mg/l	2,45±0,01	1,53±0,19	1,06±0,05	0,99±0,09
Ištirpusi organinė anglis po dervos XAD-4	1,01±0,04	0,65±0,04	0,46±0,03	0,35±0,04
Ištirpusi organinė anglis po dervos IRA-958	0,31±0,00	0,37±0,05	0,22±0,08	0,17±0,04
Stipriai hidrofobinių junginių frakcija (SHR), mg/l	5,62±0,23	3,53±0,46	3,00±0,15	2,28±0,26
Silpnai hidrofobinių junginių frakcija (SIHR), mg/l	1,44±0,02	0,89 0,14	0,60±0,03	0,64±0,07
Hidrofilinių, įkrautų junginių, frakcija (HIJ), mg/l	0,70±0,04	0,28±0,09	0,24±0,04	0,18±0,05
Hidrofilinių neutralių junginių frakcija, (HNIJ), mg/l	0,31±0,00	0,37±0,05	0,22±0,00	0,17±0,05

Atlikus Nidos, Preilos, Taujėnų ir Petronių vandenviečių požeminio vandens mėginių frakcinavimą gauti tyrimų rezultatai pateikti 3.6 paveiksle. Visi tiriamieji mėginiai frakcionuojami ir po frakcionavimo atliekami ištirpusios organinės anglies koncentracijos tyrimai.



3.6 pav. Organinių junginių frakcijos požeminiame vandenyje

Fig. 3.6. Fractions of organic compounds in groundwater

Atlikus frakcionavimo tyrimus nustatyta, kad visų miestų vandenviečių gręžinių požeminiame vandenyje didžiausią organinių junginių dalį sudaro stipriai hidrofobinių rūgščių frakcija (Taujėnuose – 3,00 mg/l (75 %), Nidoje – 5,62 mg/l (69 %), Petronyse – 2,28 mg/l (70 %) ir Preiloje – 3,53 mg/l (69 %)). Tai reiškia, kad požeminiame vandenyje dominuoja fulvo ir humuso rūgštys. Tai yra stambiamoliakuliniai hidrofobiniai humusiniai junginiai, kuriuos lengva pašalinti koaguliacijos būdu. Buchanan su kolegomis (2005) teigia, hidrofobinėse frakcijose vyrauja labiau aromatiniai junginiai nei hidrofiline. Croue (1999) teigia, kad didesnę molekulinę masę ir daugiau aromatinių žiedų turintys organiniai junginiai yra labiau hidrofobiniai. Silpnai hidrofobinių rūgščių tiriamajame požeminiame vandenyje yra ženkliai mažiau palyginus su stipriai hidrofobinių rūgščių frakcija. Silpnai hidrofobinių rūgščių frakcija tirtuose vandens mėginiuose sudaro 15–20 % visų ištirpusių organinių junginių koncentracijos. Šią frakciją taip pat sudaro didesnę molekulinę masę ir daugiau aromatinių žiedų turintys organiniai junginiai. Tai reiškia, kad vykdant koaguliacijos procesą, ši organinių junginių frakcija lengvai pašalinama. Hidrofilinių, įkrautų junginių frakcija tirtuose vandens mėginiuose sudaro 5–9 % visų ištirpusių organinių junginių koncentracijos. Mažiausią organinių junginių dalį sudaro hidrofilinių neutralių junginių frakcija (4–7 %). Šių dviejų organinių

junginių frakcijas sudaro trumpos grandinės turintys alifatiniai aminai, alkoholiai, ketonai, esteriai. Anot, Chow ir kolegų (2004) šie organiniai junginiai sunkiausiai šalinami naudojant koaguliacijos procesą, nes yra mažos molekulinės masės, hidrofiliniai junginiai. Šie junginiai turi potencialą sudaryti antrinius dezinfekavimo produktus (Soh *et al.* 2008).

Atlikus frakcionavimo tyrimus, nustatyta, kad 90 % visų organinių junginių sudaro stipriai ir silpnai hidrofobinių rūgščių frakcijos, kurios sudarytos iš didelę molekulinę masę turinčių junginių. Šie junginiai efektyviai šalinami koaguliacijos būdu. Ir ši organinių junginių šalinimo būdą galima taikyti visose aptartose vandenvietėse.

Humuso rūgštys turi sorbcinių savybių, todėl lengvai gali sudaryti tirpias ir netirpias druskas, tai pat ir kompleksinius junginius su organiniais ir neorganiniais junginiais (Beckett and Le 1990). Geležies šalinimui iš požeminio vandens labiausiai trukdo organiniai junginiai, o tiksliau fulvo ir humuso rūgštys. Lietuvos požeminiame vandenyje humuso rūgščių koncentracija siekia 0,02–0,08 mg/l, bet kartais siekia iki 0,8–1,0 mg/l (Diliūnas, Jurevičius 1998). Siekiant išsiaiškinti, kokia geležies dalis yra kompleksiniuose organiniuose junginiuose, atlikti sekantys tyrimai. Visų keturių vandenviečių gręžinių vanduo frakcionuojamas, išskiriant skirtingas organinių junginių frakcijas ir po to kiekvienoje frakcijoje atliekami geležies ir mangano koncentracijų nustatymo tyrimai. Atliekant organinių junginių frakcionavimą, pirmiausiai vanduo yra 24 val. aeruojamas, o po to vanduo nufiltruojamas pro 0,45 µm porų dydžio filtrą. Geležies ir mangano koncentracijos nustatymo tyrimai buvo atliekami neruoštame vandenyje, filtruotame vandenyje ir kiekvienoje frakcijoje po frakcionavimo. Kadangi, pagal Jobin and Ghosh (1972), kompleksinius junginius su organiniais junginiais dažniausiai sudaro divalentės geležies jonai, o divalentės geležies jonas yra tirpus vandenyje, tai reiškia, kad tik po filtravimo likusi geležis yra divalentė. 3.2 ir 3.3 lentelėse pateikti duomenys rodo, kad visų vandentiekių požeminiame vandenyje ištirpusios divalentės geležies ir mangano junginių koncentracijos viršija leistinas HN 24:2003 normas. Ištirpusi geležis visos geležies koncentracijos sudaro nuo 13 iki 61 %. Vykdamas aeraciją divalentės geležies junginiai turėtų oksiduotis iki netirpių trivalentės geležies junginių, kurie nufiltruojami pro filtrus. Gavus tokius divalentės geležies tyrimų rezultatus, galima teigti, kad visa divalentė geležis yra kompleksiniuose junginiuose su organiniais junginiais.

3.2 lentelė. Geležies koncentracijos skirtingose organinių junginių frakcijose**Table 3.2.** Concentrations of iron in different fraction of organic compounds

Frakcija	Geležies koncentracija ir standartinis nuokrypis, µg/l			
	Nida	Preila	Taujėnai	Petronys
Bendroji geležis	3170±54	2976±163	3998±60	1592±27
Ištirpusi geležis	970±23	850±52	236±15	228±33
SHR frakcijoje	786±14	731±26	186±23	202±24
SIHR frakcijoje	165±9	102±9	32±12	11±6
HĮR frakcijoje	10±3	12±1	9±3	9±2
HNR frakcijoje	9±3	5±2	9±2	6±0

3.3 lentelė. Mangano koncentracijos skirtingose organinių junginių frakcijose**Table 3.3.** Concentrations of manganese in different fraction of organic compounds

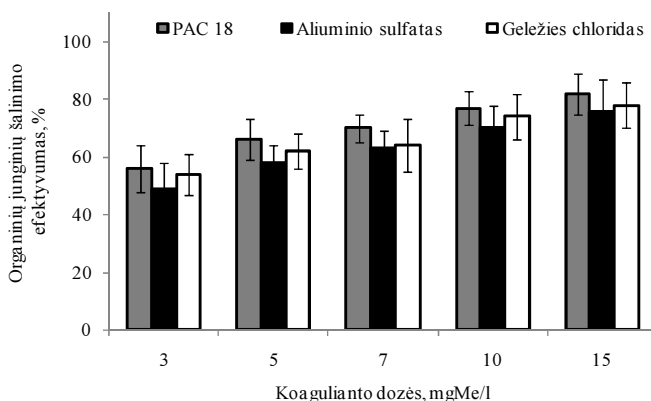
Frakcija	Mangano koncentracija ir standartinis nuokrypis, µg/l			
	Nida	Preila	Taujėnai	Petronys
Bendrasis manganas	255±2	215±44	60±2	78±2
Ištirpęs manganas	227±14	200±25	55±2	70±4
SHR frakcijoje	< 6	< 6	< 6	< 6
SIHR frakcijoje	< 6	< 6	< 6	< 6
HĮR frakcijoje	< 6	< 6	< 6	< 6
NHR frakcijoje	< 6	< 6	< 6	< 6

Iš pateiktų 3.2 ir 3.3 lentelių matoma, kad didžiausia divalentės geležies dalis kompleksinius junginius sudaro su stipriai hidrofobinėmis rūgštimis (Nidoje – 81 %, Prieloje – 86 %, Taujėnuose – 79 %, Petronyse – 89 %). Nuo 6 iki 18 % divalentės geležies sudaro kompleksinius junginius su silpnai hidrofobinėmis rūgštimis. Tokie rezultatai rodo, kad virš 90 % divalentės geležies sudaro kompleksinius junginius su hidrofobinėmis stambiamolekulinėmis organinėmis medžiagomis. Tai reiškia, kad geležies kompleksiniai organiniai junginiai gali būti pašalinami naudojant koaguliacijos procesą.

Nagrinėjant mangano kompleksinių organinių junginių susidarymą, iš pateiktų duomenų matoma, kad mangano junginių koncentracijos yra labai mažos tiek hidrofobinių rūgščių frakcijose, tiek hidrofilinių rūgščių frakcijoje. Manganas visiškai nesudaro kompleksinių junginių su organiniais junginiais. Visi mangano junginiai yra tirpūs ir jų šalinimui reikalingi cheminiai arba biologiniai metodai.

3.3. Koaguliacijos proceso tyrimų rezultatai

3.2 skyriuje nustatyta, kad tirtų Nidos, Preilos, Taujėnų ir Petronių vandenviečių požeminiame vandenyje dominuoja hidrofobiniai organiniai junginiai, kurie efektyviausiai šalinami koaguliacijos būdu (Chow *et al.* 2004). Taip pat nustatyta, kad virš 90 % divalentės geležies sudaro kompleksinius organinius junginius su hidrofobiniais organiniais junginiais. Tokiu būdu, atliekami koaguliacijos proceso efektyvumo tyrimai šalinant amonio jonų, geležies, mangano ir organinius junginius laboratorinėmis sąlygomis. Atlikus keturių vandenviečių skirtingos kokybės požeminio vandens koaguliacijos procesą laboratorinėmis sąlygomis, nustatytas organinių junginių šalinimo iš požeminio vandens efektyvumas. Tyrimų rezultatai pateikti 3.7 paveiksle.



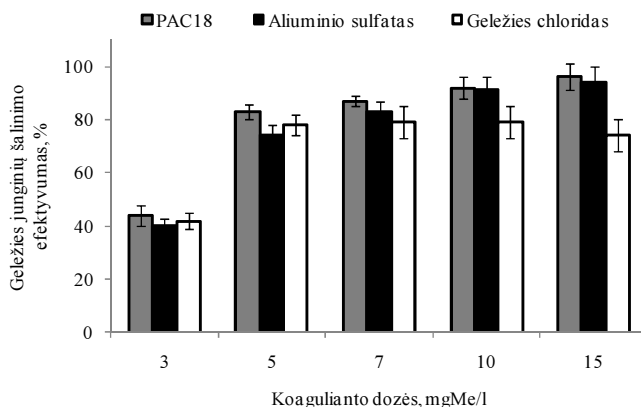
3.7 pav. Organinių junginių šalinimo efektyvumo priklausomybė nuo koagulianto ir jo dozės

Fig. 3.7. Dependence of efficiency of organic compounds removal on coagulant and its dose

Į visų vandenviečių požeminio vandens mėginius įdėjus 3 mgMe/l koagulianto dozę, organinių junginių koncentracija sumažėjo. Efektyviausiai

organinių junginių koncentraciją sumažino polialiuminio chloridas (56 %). Antras pagal efektyvumą yra geležies chloridas. Jo efektyvumas, įdėjus pirmąją koagulianto dozę siekia 54 %. Mažiausias organinių junginių šalinimo efektyvumas pasiekiamas naudojant aliuminio sulfatą (49 %). Naudojant mažiausią koagulianto dozę polialiuminio chlorido efektyvumas didesnis 13 % lyginant su aliuminio sulfatu ir 4 % lyginant su geležies chloridu. Toliau didinant koaguliantų dozę iki 5 mgMe/l, organinių junginių koncentracija mažėja. Organinių junginių išvalymo efektyvumas padidėja iki 66 %. Naudojant šią koaguliantų dozę, taip pat efektyviausias yra polialiuminio chloridas. Toliau didinant koaguliantų dozes iki 15 mgMe/l, organinių junginių koncentracija mažėja. Naudojant visas koaguliantų dozes, vidutiniškai efektyviausias yra polialiuminio chloridas, o mažiausiai efektyvus yra aliuminio sulfatas. Polialiuminio chloridas 13 % efektyvesnis už aliuminio sulfatą ir 4 % efektyvesnis už geležies chloridą šalinant organinius junginius.

Ankstesni tyrimai, pateikti 3.2 skyriuje, parodė, kad geležis sudaro kompleksinius organinius junginius. 3.8 paveiksle pateikti duomenys, kaip efektyviai šalinami geležies organiniai kompleksiniai junginiai, naudojant skirtingus koaguliantus ir skirtingas jų dozes.



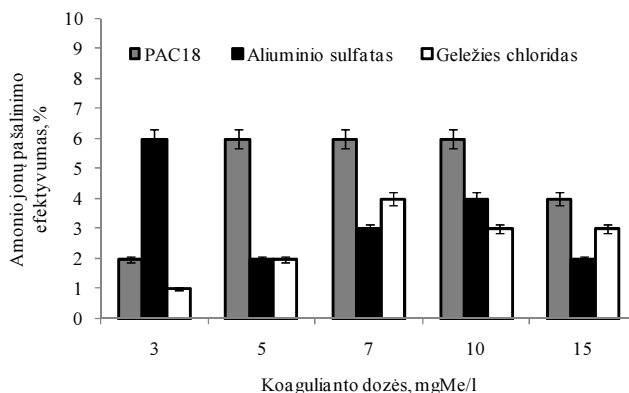
3.8 pav. Geležies junginių šalinimo efektyvumo priklausomybė nuo koagulianto ir jo dozės

Fig. 3.8. Dependence of efficiency of iron compounds removal on coagulant and its dose

Koaguliacijos procesas vykdomas po vandens mėginių aeravimo deguonimi ir filtravimo pro 0,45 μm membraninius filtrus. Todėl galima teigti, kad likusi vandenyje geležis yra kompleksiniuose junginiuose su organiniais junginiais. Į vandens mėginius įdėjus pirmąją koaguliantų dozę (3 mgMe/l), naudojant visus tris koaguliantus, geležies koncentracija vandenyje sumažėja. Efektyviausiai

(44 %) geležies koncentraciją sumažina polialiuminio chloridas. Mažiausiu efektyvumu pasižymi aliuminio sulfatas (40 %). Įdėjus antrąją koagulianto dozę, geležies koncentracija dar labiau sumažėja. Šiuo atveju efektyviausias yra polialiuminio chloridas (83 %), o mažiausiai efektyvus yra aliuminio sulfatas (74 %). Naudojant polialiuminio chloridą jo efektyvumas didesnis 11 % lyginant su aliuminio sulfatu ir 6 % lyginant su geležies chloridu. Toliau didinant koaguliantų dozę iki 7 mgMe/l, geležies koncentracija mažėja, išskyrus, naudojant geležies chloridą. Toliau didinant geležies chlorido dozes, koagulianto efektyvumas pradeda mažėti. Tai vyksta todėl, kad didinant koagulianto dozes, mažėja vandens pH rodiklio reikšmės, vanduo rūgštėja. Rūgštėjant vandeniui, vandenyje atsiranda tirpių divalentės geležies jonų. Naudojant abu aliuminio pagrindu pagamintus koaguliantus, geležies koncentracija mažėja didinant koaguliantų dozes. Iš šio tyrimo duomenų galima daryti išvadą, kad geležies organiniai kompleksiniai junginiai efektyviai šalinami koaguliacijos būdu. Efektyviausiai šalina polialiuminio chloridas (11 % efektyvesnis už aliuminio sulfatą ir 6 % efektyvesnis už geležies chloridą).

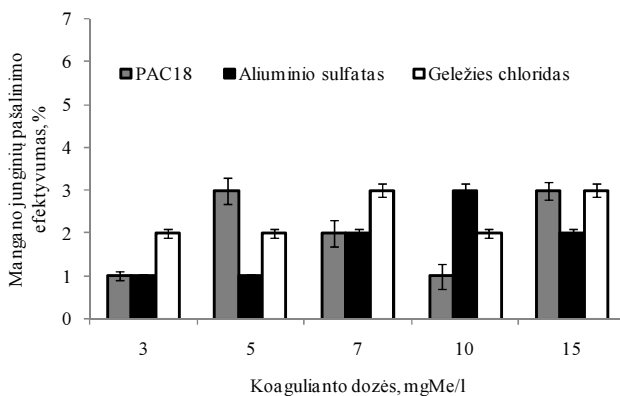
Mokslininkai Burge ir Broadbent (1961) bei Thorn ir Mikita (1992) savo moksliniuose straipsniuose teigia, kad amonis gali sudaryti kompleksinius junginius su organiniais junginiais, kurie yra gamtinės kilmės. Jei amonis sudaro kompleksinius junginius su organiniais junginiais, o organiniai junginiai pašalinami koaguliacijos būdu, tai ir amonis kartu su organiniais junginiais turėtų būti pašalinamas koaguliacijos būdu. Todėl norint patikrinti šią hipotezę, atlikti laboratoriniai koaguliacijos proceso efektyvumo tyrimai šalinant amonio jonus. Tyrimų rezultatai pateikti 3.9 paveiksle.



3.9 pav. Amonio jonų šalinimo efektyvumo priklausomybė nuo koagulianto ir jo dozės
Fig. 3.9. Dependence of efficiency of ammonium removal on coagulant and its dose

Kaip matoma iš 3.9 paveikslo, naudojant tris skirtingus koaguliantus ir didinant jų dozes amonio jonai praktiškai nesišalina. Koaguliacijos proceso efektyvumas svyruoja nuo 1 iki 6 %. Šie nedideli šalinimo efektyvumo svyravimai gali būti dėl matavimo paklaidų. Tyrimų rezultatai leidžia teigti, kad amonis nesudaro kompleksinių junginių su organiniais junginiais, nes jei būtų priešingai, amonio jonai turėtų pasišalinti kartu su organiniais junginiais koaguliacijos proceso metu.

3.2 skyriuje pateikti duomenys parodė, kad manganas nesudaro kompleksinių junginių su organiniais junginiais. Kad įsitikinti ankstesnių tyrimų teisingumu atliekami laboratoriniai koaguliacijos tyrimai. Jei manganas sudaro kompleksinius junginius su organiniais junginiais, tai jis turėtų šalintis koaguliacijos būdu. Tyrimų rezultatai pateikti 3.10 paveiksle.



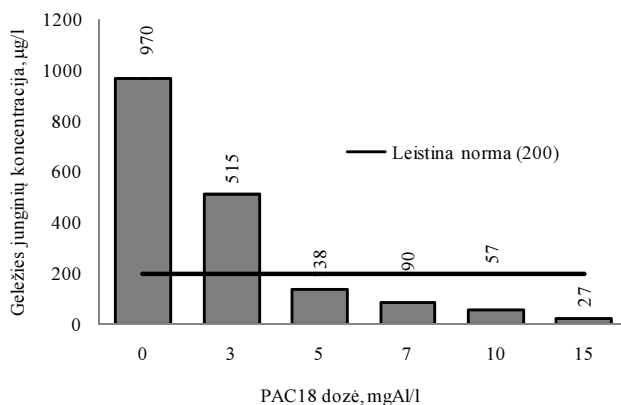
3.10 pav. Mangano junginių šalinimo efektyvumo priklausomybė nuo koagulianto ir jo dozės

Fig. 3.10. Dependence of efficiency of manganese removal on coagulant and its dose

Nagrinėjant 3.10 paveiksle pateiktus tyrimų rezultatus, matoma, kad naudojant skirtingus koaguliantus ir didinant jų dozes, mangano junginių šalinimas yra neefektyvus. Mangano junginių šalinimo efektyvumas svyruoja nuo 1 iki 3 %. Mangano junginių koncentracija po koaguliacijos proceso nesumažėja arba sumažėja labai mažai. Jų koncentracija viršija leistinas normas. Šie tyrimų rezultatai leidžia teigti, kad manganas kaip ir amonis nesudaro kompleksinių junginių su organiniais junginiais ir negali būti pašalintas koaguliacijos būdu.

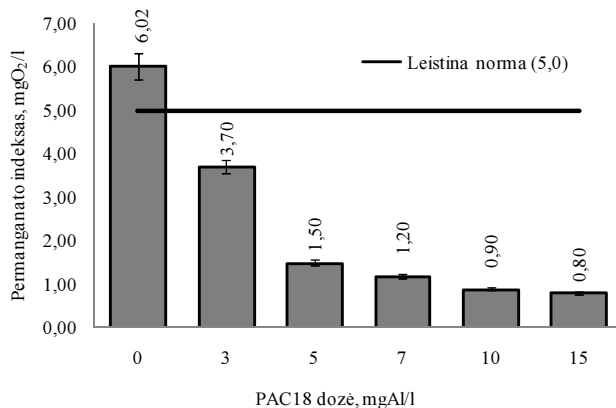
Atlikus ankstesnius tyrimus, nustatyta, kad organinius ir geležies junginius efektyviausiai šalina polialiuminio chloridas. Todėl tolimesniuose koaguliacijos proceso tyrimuose naudojamas šis koaguliantas. Tyrimams naudojamas Nidos

vandenvietės požeminis vanduo. Norint efektyviai pašalinti geležies ir organinius junginius iš požeminio vandens ir kad šie junginiai neviršytų leistinų higienos normų, reikia laboratorinėmis sąlygomis nustatyti optimaliausią koagulianto dozę. Šiam tikslui atliekamas koaguliacijos proceso tyrimas laboratorinėmis sąlygomis naudojant polialiuminio chloridą ir dozuoiant jį skirtingomis dozėmis. Tyrimų rezultatai pateikti 3.11 ir 3.12 paveiksluose.



3.11 pav. Geležies junginių koncentracijos priklausomybė nuo koagulianto dozės

Fig. 3.11. Dependence of concentration of iron compounds on coagulant dose



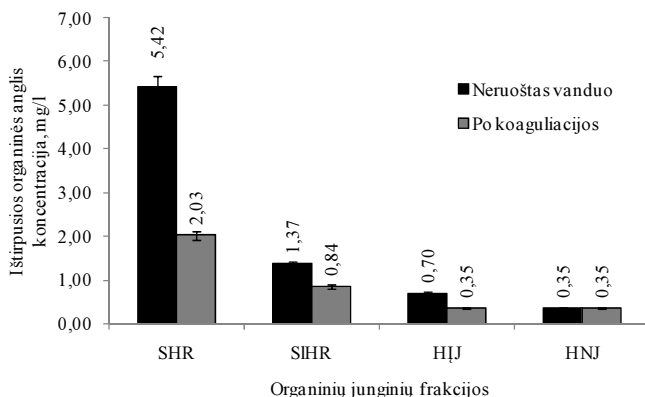
3.12 pav. Permanganato indekso priklausomybė nuo koagulianto dozės

Fig. 3.12. Dependence of permanganate index on coagulant dose

Ankstesni tyrimai parodė, kad didinant koagulianto dozes, geležies ir organinių junginių koncentracijos mažėja. 3.11 ir 3.12 paveiksluose matoma,

kad didinant koagulianto dozes geležies ir organinių junginių koncentracija mažėja. Šalinant geležį, esančią organiniuose kompleksiniuose junginiuose, geležies koncentracija neviršija leistinos higienos normos, kai koagulianto dozė yra lygi 5 mgAl/l, o šalinant organinius junginius, permanganato indekso reikšmė neviršija leistinos higienos normos, kai koagulianto dozė lygi 3 mgAl/l. Tai rodo, kad įdėjus pirmąją koagulianto dozę, pašalinama dalis organinių junginių, bet geležis, sudaranti kompleksinius junginius su organiniais junginiais nepašalinama. Todėl tolimesniems tyrimams naudojama 5 mgAl/l polialiuminio chlorido dozė, kuri iš vandens pašalina geležies ir organinius junginius ir jų koncentracijos neviršija leistinų higienos normų.

Kad būtų įvertinta kokios organinių junginių frakcijos efektyviausiai šalinasi vykdant koaguliacijos procesą, atliekamas frakcionavimas po koaguliacijos proceso. Koaguliacijos tyrimai atliekami naudojant polialiuminio chlorido 5 mgAl/l dozę Nidos vandenvietės vandenyje. Tyrimų rezultatai pateikti 3.13 paveiksle.



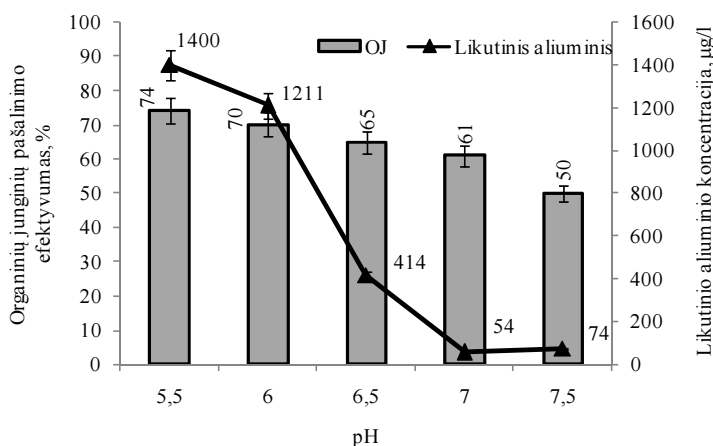
3.13 pav. Frakcionavimo rezultatai prieš ir po koaguliacijos

Fig. 3.13. Fractionation data before and after coagulation

Atlikus frakcionavimą prieš ir po koaguliacijos nustatyta, kad koaguliacijos metu pašalinamos visos organinių junginių frakcijos, išskyrus hidrofilinių neutralių junginių frakcija. Kadangi stipriai hidrofobinių rūgščių frakcijos junginiai sudaro didžiausią organinių junginių frakciją vandenyje, kaip matoma iš 3.13 paveikslo, po koaguliacijos jų koncentracija sumažėja nuo 5,42 iki 2,03 mg/l. Stipriai hidrofobinių rūgščių frakcijos organinių junginių pašalinimo efektyvumas yra 63 %, o silpnai hidrofobinių rūgščių frakcijos pašalinimo efektyvumas – 39 %. Šalinant hidrofilinius įkrautus junginius pašalinimo

efektyvumas lygus 50 %. Hidrofiliniai neutralūs junginiai koaguliacijos būdu iš vandens nepasišalina. Šių tyrimų rezultatai leidžia teigti, kad efektyviausiai koaguliacijos būdu šalinasi stipriai hidrofobinių rūgščių frakcijos junginiai. Kadangi visų tirtų vandenviečių požeminiame vandenyje vyrauja stipriai hidrofobinių rūgščių frakcijos junginiai, reiškia, koaguliacija tinkamas būdas organinius junginius šalinti iš požeminio vandens.

Libiausiai koaguliacijos procesą įtakoja vandens pH rodiklio reikšmė. Todėl pasirinktos 5 vandens pH rodiklio reikšmės: 5,5; 6,0; 6,5; 7,0 ir 7,5. Įvairūs autoriai (Lee *et al.* 2000; Ming-Yian *et al.* 2002; Meyn and Leiknes 2010) pateikia skirtingus pH rodiklio intervalus, kuriuose geriausiai vyksta koaguliacijos procesas. Dažniausiai pateikiamas pH rodiklio intervalas yra nuo 5,0 iki 7,0. Tačiau į vandenį dedamos aliuminio druskos, kurioms tirpstant vandenyje susidaro likutinis aliuminis. Netirpūs aliuminio hidroksido dribsniai susidaro, kai vandens pH rodiklio reikšmė yra nuo 6,0 iki 7,0, teigia Gregory ir Duan (2003) ir Kabsch-Korbutowicz (2005).



3.14 pav. Organinių junginių pašalinimo efektyvumas ir likutinio aliuminio koncentracija esant skirtingoms pH rodiklio reikšmėms

Fig. 3.14. Efficiency of organic compounds removal and residual aluminium concentration at pH values

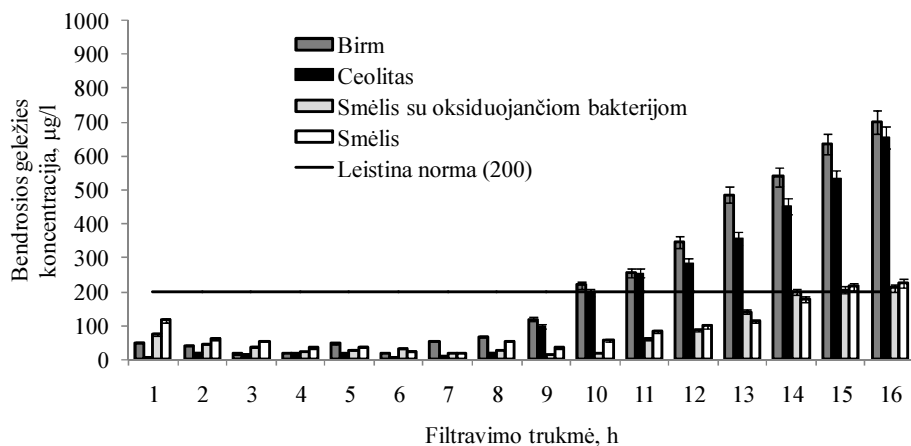
Atliekant koaguliacijos procesą, po koaguliacijos ir filtravimo, mėginiuose nustatoma UV_{254} sugertis ir likutinio aliuminio koncentracija. Atlikti tyrimai rodo, kad organinių junginių koncentracija (74 %) efektyviausiai sumažėja, kai vandens pH rodiklio reikšmė yra 5,5. Didinant pH rodiklio reikšmes organinių junginių pašalinimo efektyvumas mažėja. Taip yra dėl to, kad kuo didesnė vandens pH rodiklio reikšmė, tuo vangiau vyksta koaguliacijos procesas, tuo

sunkiau pašalinti organinius junginius. Likutinio aliuminio koncentracija kinta atvirkščiai – didėjant pH rodiklio reikšmei likutinio aliuminio koncentracija vandenyje mažėja. Tokie rezultatai gaunami, todėl, kad šarminėje terpėje, kai $\text{pH} > 7,0$ susidaro netirpūs aliuminio hidroksido dribsniai, kurie yra nufiltruojami. Mažiausios likutinio aliuminio koncentracijos yra, kai vandens pH 7,0–7,5. Likutinio aliuminio koncentracija neviršija leistinos 200 $\mu\text{g/l}$ koncentracijos. Mažėjant pH rodiklio reikšmei, vandeniui rūgštėjant, aliuminio hidroksidas disocijuoja, t. y. pereina į joninę būseną, todėl vandenyje didėja likutinio aliuminio koncentracija. Geriamojo vandens pH rodiklio reikšmė pagal HN 24:2003 reikalavimus turi būti ne mažesnė kaip 6,5. Reiškia, nors organinių junginių koncentracijos sumažinimo efektyvumas yra mažesnis, kai vandens pH rodiklio reikšmė yra virš 6,5, tačiau likutinio aliuminio koncentracija ir vandens pH rodiklio reikšmė atitinka HN 24:2003 reikalavimus, todėl organinių junginių ir geležies šalinimui vandens pH rodiklio reikšmė turi būti ne mažesnė kaip 7,0, o organinių junginių koncentracijos sumažinimo efektyvumas sieks 50–61 %.

3.4. Filtravimo užpildų efektyvumo tyrimų rezultatai

Ankstesniuose skyriuose buvo nustatytas efektyviausias geležį ir organinius junginius šalinantis koaguliantas – polialiuminio chloridas, bei šio koagulianto dozė (5 mgAl/l). Po koaguliacijos proceso susidaro netirpūs dribsniai, kuriuos reikia pašalinti. Taip pat ne visa geležis yra organinių kompleksinių junginių sudėtyje, todėl likusius geležies junginius reikia pašalinti filtravimo būdu. Be geležies ir organinių junginių iš vandens reikia pašalinti amonio jonus bei mangano junginius. Todėl šis skyrius susijęs su skirtingų filtravimo užpildų tyrimais: kaip naudojant koaguliantą ir filtruojant pro skirtingus filtravimo užpildus keičiasi požeminio vandens kokybė geležies junginių, amonio jonų, mangano junginių ir organinių junginių atžvilgiu.

Atlikus tyrimus vykdant vandens koaguliaciją ir filtravimą pro skirtingus filtravimo užpildus Taujėnų vandenvietės neruoštame vandenyje (vandens kokybės rodikliai ir jų koncentracijos pateikti 2.1 lentelėje) ir ištyrus vandens mėginių kokybę buvo gauti sekantys rezultatai. 3.15 paveiksle pateikta bendrosios geležies koncentracijos priklausomybė nuo filtravimo trukmės esant skirtingiems filtravimo užpildams.



3.15 pav. Bendrosios geležies koncentracijos priklausomybė nuo filtravimo užpildo ir filtravimo laiko

Fig. 3.15. Dependence of total iron concentration on filter medias and filtering time

Neruošto požeminio vandens bendrosios geležies koncentracija $3998 \mu\text{g/l}$. Iš 3.15 paveiksle pateiktų tyrimų rezultatų matoma, kas po 1 valandos bendrosios geležies koncentracija yra mažesnė nei $200 \mu\text{g/l}$ naudojant visus keturis filtravimo užpildus. Filtruojant požeminį vandenį pro Birm užpildą 4 valandas bendrosios geležies koncentracija mažėja. Mažiausia bendrosios geležies koncentracija filtrate gauta po 4 filtravimo valandų, jos koncentracija mažesnė nei $20 \mu\text{g/l}$. Filtravimo efektyvumas siekia 99 %. Paėmus vandens mėginius po 5 filtravimo valandų ir atlikus bendrosios geležies koncentracijos tyrimą, gauti rezultatai rodo, kad bendrosios geležies koncentracija padidėja ir jos reikšmė panaši į geležies koncentraciją po 1 filtravimo valandos. Toliau filtruojant bendrosios geležies koncentracija filtrate didėja. Ir po 10 filtravimo valandų filtruoto vandens mėginyje, bendrosios geležies koncentracija viršija $200 \mu\text{g/l}$. Toliau filtruojant bendrosios geležies koncentracija filtrate didėja ir viršija leistinas normas. Iš gautų rezultatų matoma, kad šis filtravimo užpildas efektyviai sulaiko tiek netirpius trivalentės geležies hidroksidus, tiek geležį, esančią kompleksiniuose junginiuose su organiniais junginiais, kuri pašalinama dėka koaguliacijos proceso. Vandens kokybė atitinka leistinas higienos normas, tačiau efektyvus filtravimas trunka 10 valandas. Po 10 filtravimo valandų bendrosios geležies koncentracija filtrate didėja, reiškia filtravimo užpildas kemšasi koaguliacijos proceso produktais ir silpsta jo oksidacinės savybės. Filtrą reikia praplauti. Greitas filtravimo užpildo užsiteršimas įvyksta dėl mažo dydžio $0,6\text{--}0,9 \text{ mm}$ užpildo grūdelių.

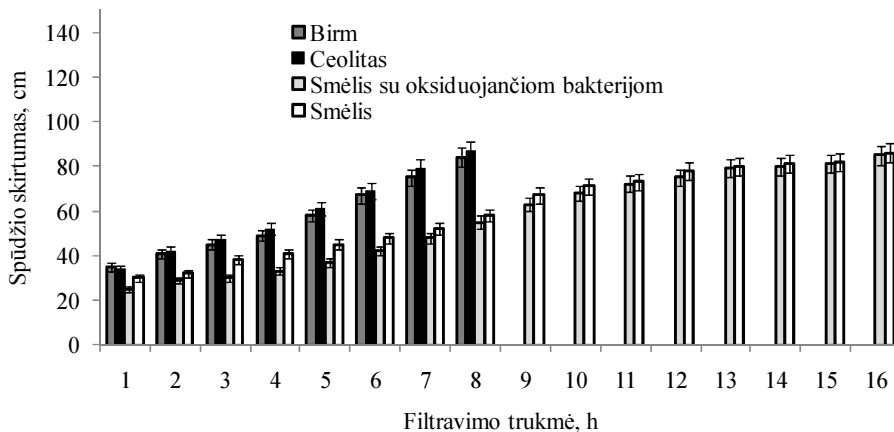
Dar vienas tyrime naudojamas filtravimo užpildas yra ceolitas. Ceolitas pasižymi sorbcinėmis savybėmis. Ceolito užpildas po 1 valandos filtravimo efektyviai sumažina bendrosios geležies koncentraciją filtruotame vandenyje iki $8 \mu\text{g/l}$. Filtravimo efektyvumas siekia 99 %. Filtruojant vandenį 9 valandas bendrosios geležies koncentracija filtruotame vandenyje šiek tiek svyruoja, tačiau nei viename mėginyje bendrosios geležies koncentracija neviršija $50 \mu\text{g/l}$. Po 9 filtravimo valandų bendrosios geležies koncentracija vandenyje padidėja iki $98 \mu\text{g/l}$. Toliau filtruojant bendrosios geležies koncentracija filtrate didėja. Po 11 filtravimo valandų bendrosios geležies koncentracija viršija leistinas normas. Tyrimų rezultatai rodo, kad po 9 filtravimo valandų ceolito užpildas užsiteršia koaguliacijos proceso produktais ir išsieikvoja sorbcinės savybės. Ceolitą reikia regeneruoti.

Trečiasis tiriamasis filtravimo užpildas – kvarcinis smėlis su oksiduojančiomis bakterijomis. Naudojant šį filtravimo užpildą, bendrosios geležies koncentracija po 1 filtravimo valandos sumažėja ir neviršija leistinos normos. Filtruojant 10 valandų bendrosios geležies koncentracija neviršija $20 \mu\text{g/l}$. Filtravimo efektyvumas siekia 99 %. Po 11 filtravimo valandų bendrosios geležies koncentracija filtrate padidėja iki $61 \mu\text{g/l}$. Toliau filtruojant bendrosios geležies koncentracija didėja ir po 15 filtravimo valandų bendrosios geležies koncentracija viršija leistinas normas. Po 15 filtravimo valandų šį filtravimo užpildą reikia praplauti.

Dar vienas naudotas užpildas yra kvarcinis smėlis. Bendrosios geležies koncentracija filtrate po 1 valandos filtravimo sumažėja iki $115 \mu\text{g/l}$. Toliau filtruojant bendrosios geležies koncentracija mažėja. Mažiausia bendrosios geležies koncentracija pasiekiam po 7 filtravimo valandų, filtruotame vandenyje bendrosios geležies koncentracija yra $18 \mu\text{g/l}$. Filtravimo efektyvumas siekia 99 %. Bendrosios geležies koncentracija filtrate pradeda didėti po 8 filtravimo valandų. Po 15 filtravimo valandų, prabėgus 150 l vandens bendrosios geležies koncentracija filtrate viršija leistinas normas.

Šalinant geležies junginius iš požeminio vandens ir naudojant filtrus su skirtingais filtravimo užpildais, svarbu ne tik kaip efektyviai filtravimo užpildas pašalina tam tikrus junginius, bet ir kaip greitai jis užsikemša, kiek dažnai reikia jį praplauti. Tam, kad būtų nustatyta, kaip greitai užsikemša filtravimo užpildai, kas valandą matuojami spūdzio skirtumas pjezometrų pagalba. Tyrimų duomenys pateikti 3.16 paveiksle. Filtravimo užpildus reikia plauti, kai blogėja vandens kokybė arba kai spūdzio skirtumas viršija 80 % viso užpildo aukščio. Didėjant spūdzio skirtumui, mažėja filtravimo koeficientas, kuris apibūdina filtravimo užpildų laidumą vandeniui, kurio dydis priklauso nuo filtravimo užpildų dalelių dydžio bei poringumo. Filtracijos koeficientas priklauso ne tik nuo poringos aplinkos savybių, bet ir nuo besifiltruojančio vandens fizinio

stovio. Filtravimo koeficiento mažėjimas priklauso nuo filtravimo laiko ir nuo filtravimo kelio.



3.16 pav. Spūdzio skirtumo priklausomybė nuo filtravimo laiko
Fig. 3.16. Dependence of difference of compressive on filtration time

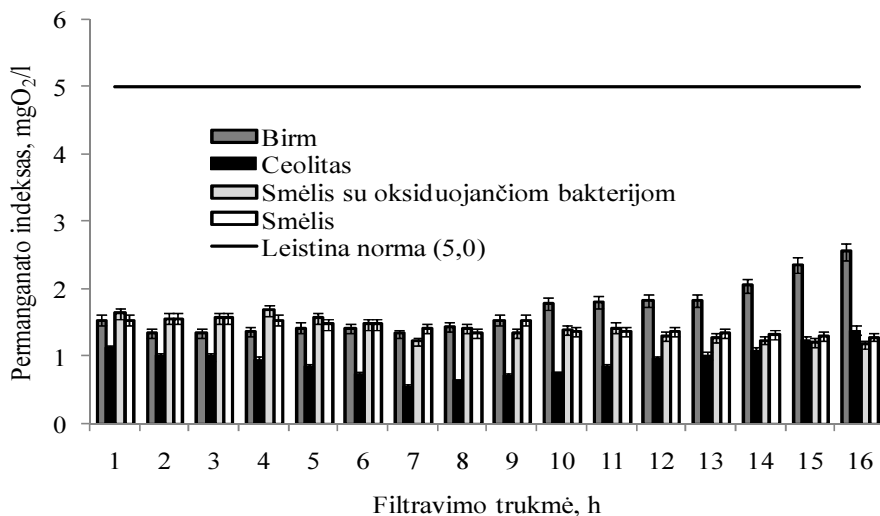
Iš 3.16 paveikslo matoma, kad bėgant laikui spūdzio skirtumas didėja. Naudojant Birm ir ceolito užpildus spūdzio skirtumas yra didesnis nei naudojant kvarcinio smėlio užpildus. Taip yra, todėl, kad pirmųjų filtravimo užpildų dalelių stambumas yra mažesnis. Naudojant Birm ir ceolito užpildus spūdzio skirtumas viršija 80 % po 8 filtravimo valandų. O bendrosios geležies koncentracija filtrate pradeda didėti po 9 filtravimo valandų ir viršija leistiną higienos normą po 11 filtravimo valandų. Reiškia, naudojant šiuos du filtravimo užpildus geležies junginiai efektyviai šalinami 8 valandas, po 8 valandų darbo filtravimo užpildus reikia plauti ir regeneruoti, kad būtų išsaugotas pradinis efektyvumas.

Naudojant abu kvarcinio smėlio filtravimo užpildus, spūdzio skirtumas didėja ir filtravimo koeficientas mažėja ne taip sparčiai kaip naudojant ceolito ir Birm užpildus. Bendrosios geležies koncentracija filtrate padidėja po 11 filtravimo valandų, o jos koncentracija viršija leistinas higienos normas po 15 filtravimo valandų. Spūdzio skirtumas viršija 80 % po 14 filtravimo valandų. Reiškia, naudojant šiuos filtravimo užpildus, juos reikia plauti po 14 darbo valandų, tam, kad būtų išsaugotas bendrosios geležies koncentracijos sumažinimo efektyvumas.

Apibendrinant šio tyrimo duomenis galima teigti, kad visi tirti filtravimo užpildai naudojant koaguliacijos procesą efektyviai šalina geležies junginius iš požeminio vandens. Tačiau ceolito ir Birm užpildų efektyvaus darbo laikas yra 6

valandom trumpesnis lyginant su kvarcinio smėlio užpildais. Todėl tolimesniuose tyrimuose geležies junginių šalinimui naudojami kvarcinio smėlio filtravimo užpildai.

Kadangi tyrimai atliekami tiriant požeminį vandenį, kuriame yra didelės geležies junginių ir organinių junginių koncentracijos, tai filtrate atliekamas permanganato indekso nustatymas. 3.17 paveiksle pavaizduota permanganato indekso priklausomybė nuo filtravimo užpildo ir filtravimo laiko.



3.17 pav. Permanganato indekso priklausomybė nuo filtravimo užpildo ir filtravimo laiko

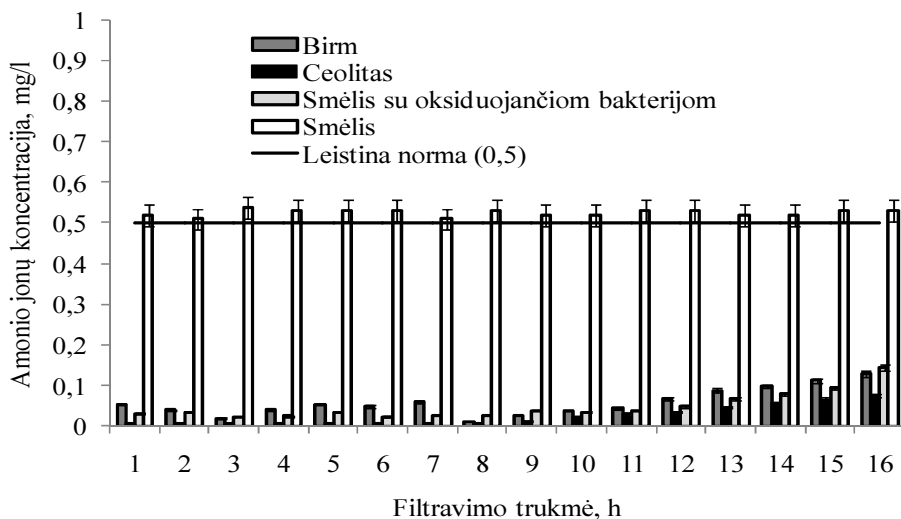
Fig. 3.17. Dependence of permanganate index on filter medias and filtering time

Po 1 filtravimo valandos naudojant visus keturis filtravimo užpildus filtruotame vandenyje permanganato indeksas sumažėja nuo pradinės 4,0 mgO₂/l koncentracijos iki 1,12–1,64 mgO₂/l. Pašalinimo efektyvumas siekia 63 %. Rezultatai, leidžia teigti, kad dalis organinių junginių yra pašalintos naudojant koaguliacijos procesą. Mažiausia organinių junginių koncentracija naudojant keturis skirtingus filtravimo užpildus gaunama vandenį filtruojant pro ceolitą. Ceolitas dalį organinių junginių adsorbuoja. Filtravimo efektyvumas siekia 75 %. Naudojant ceolitą organinių junginių koncentracija bėgant laikui mažėja. Po 8 filtravimo valandų organinių junginių koncentracija filtrate padidėja. Tai paaiškinama tuo, kad filtravimo užpildo sorbcinė geba išsielekvojo ir filtrą reikia regeneruoti. Naudojant Birm filtravimo užpildą po 8 filtravimo valandų organinių junginių koncentracija filtrate padidėja. Filtras užsiteršia netirpia

geležies ir koaguliacijos proceso metu susidariusiais junginiais, taip pat išsieikvoja filtravimo užpildo oksidacinės savybės. Stebint permanganato indekso vertės kitimą laiko atžvilgiu, matyti, kad naudojant kvarcinio smėlio užpildus jo vertė praktiškai nekinta.

Atlikus permanganato indekso nustatymo tyrimus po požeminio vandens koaguliacijos ir filtravimo pro keturis skirtingus filtravimo užpildus, nustatyta, kad efektyviausiai organinius junginius šalina ceolito filtravimo užpildas, tačiau filtravimo užpildas užsiteršia po 8 filtravimo valandų. Naudojant kvarcinio smėlio filtravimo užpildus, organinių junginių koncentracija sumažėja 63 %. Šalinant organinius junginius kartu pasišalina ir geležies kompleksiniai organiniai junginiai. Todėl šiuos kvarcinio smėlio filtravimo užpildus galima naudoti po koaguliacijos proceso šalinant geležies ir geležies organinių kompleksinių junginių netirpius dribsnius.

Tolimesni tyrimai susiję su amonio jonų koncentracijos kitimu naudojant skirtingus filtravimo užpildus bėgant laikui. 3.18 paveiksle pateikta amonio jonų koncentracijos priklausomybė nuo filtravimo užpildo ir filtravimo laiko.



3.18 pav. Amonio jonų koncentracijos priklausomybė nuo filtravimo užpildo ir filtravimo laiko

Fig. 3.18. Dependence of ammonium on filter medias and filtering time

Amonio jonų koncentracija filtrate naudojant tris filtravimo užpildus (Birm, ceolitą ir kvarcinį smėlį su oksiduojančiomis bakterijomis) sumažėja ir neviršija leistinų normų po 1 filtravimo valandos. Naudojant kvarcinį smėlį amonio jonų

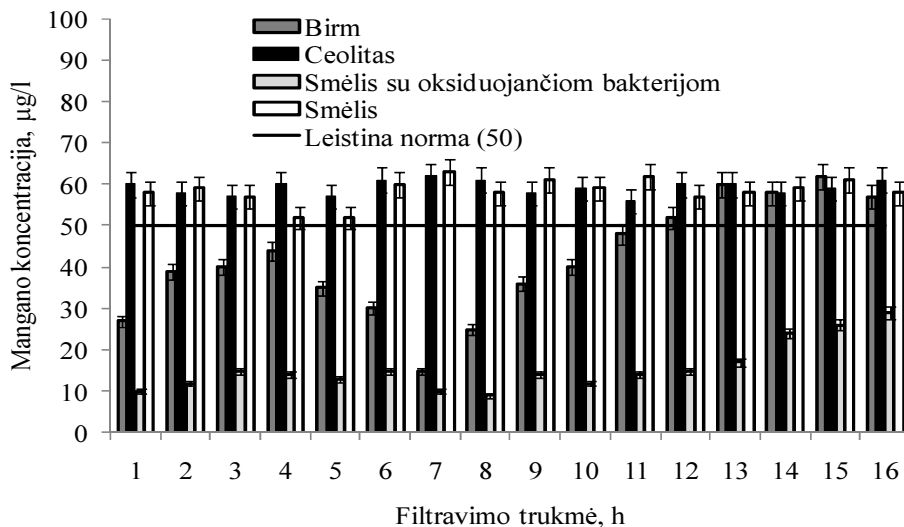
koncentracija nekinta. Visą 16 filtro darbo valandų laiką filtruojant pro kvarcinio smėlio filtravimo užpildą amonio jonų koncentracija svyruoja tarp 0,51 ir 0,53 mg/l. Šie rezultatai leidžia teigti, kad naudojant šį filtravimo užpildą, jame nėra amonių oksiduojančių bakterijų, kurios padėtų oksiduoti amonio jonus.

Naudojant kitus filtravimo užpildus (Birm, ceolitą ir kvarcinį smėlį su oksiduojančiomis bakterijomis) amonio jonų koncentracija filtrate po 1 filtravimo valandos sumažėja 10 kartų. Birm filtravimo užpildo efektyvumas 90 %. Birm filtravimo užpildas amonio jonus oksiduoja iki nitritų ir nitratų. Panašiai veikia ir kvarcinio smėlio su oksiduojančiomis bakterijomis filtravimo užpildas. Šiame filtravimo užpilde esantys organizmai oksiduoja amonio jonus ir jų koncentracija filtrate mažėja. Šio filtravimo užpildo efektyvumas – 94 %. Efektyviausiai amonio jonus šalina ceolito užpildas (98 %). Ceolito užpildas amonio jonus adsorbuoja, todėl jų koncentracija filtrate sumažėja. Vandenyje, filtruotame pro Birm filtravimo užpildą, po 9 filtravimo valandų amonio jonų koncentracija padidėja. Toliau eksploatuojant filtravimo užpildą amonio jonų koncentracija toliau didėja. Tokis rezultatai rodo, kad Birm filtravimo užpildas esant 0,53 mg/l amonio jonų koncentracijai savo oksidacines savybes išeikvoja po 9 filtravimo valandų. Amonio jonų šalinimo efektyvumą sumažina filtravimo užpildo užteršimas netirpiaisia geležies junginiais ir koaguliacijos metu susidariusiais dribsniais. Naudojant ceolitą amonio jonų koncentracijos padidėjimas pastebimas po 9 filtravimo valandų. Toliau eksploatuojant filtravimo užpildą, amonio jonų koncentracija didėja ir po 16 filtravimo valandų amonio jonų koncentracijos pašalinimo efektyvumas sumažėja 14 %. Amonio jonų šalinimo efektyvumo sumažėjimą įtakoja filtravimo užpildo užteršimas netirpiaisia geležies junginiais ir koaguliacijos metu susidariusiais dribsniais.

Vandenį filtruojant pro kvarcinį smėlį su oksiduojančiomis bakterijomis, amonio jonų koncentracijos sumažėjimo efektyvumas siekia 95 %. Filtravimo užpildo efektyvumas sumažėja po 13 filtravimo valandų. Toliau eksploatuojant filtravimo užpildą amonio jonų koncentracija didėja. Greitas amonio jonų koncentracijos didėjimas filtrate vyksta dėl to, kad šioje sistemoje nenaudojamas papildomas deguonies tiekimas. Deguonis reikalingas bakterijų gyvybinės veiklos palaikymui. Dėl deguonies trūkumo filtravimo užpilde esančios bakterijos nepajėgia oksiduoti amonio jonų.

Atlikti tyrimai leidžia teigti, kad efektyviausiai (98 %) amonio jonus šalina ceolito filtravimo užpildas. Toks filtravimo užpildo efektyvumas pasiekiamas 9 filtravimo valandas. Amonio jonus efektyviai šalina (95 %) ir kvarcinio smėlio su oksiduojančiomis bakterijomis filtravimo užpildas. Šio užpildo efektyvus filtravimo laikas siekia 13 filtravimo valandų. Todėl tolimesniuose tyrimuose amonio jonų šalinimui galima naudoti tiek ceolito, tiek kvarcinio smėlio su oksiduojančiomis bakterijomis filtravimo užpildus.

Tolimesniuose tyrimuose nagrinėjama, kaip yra pašalinami mangano junginiai naudojant skirtingus filtravimo užpildus. Tyrimo rezultatai pavaizduoti 3.19 paveiksle.



3.19 pav. Mangano junginių koncentracijos priklausomybė nuo filtravimo užpildo ir filtravimo laiko

Fig. 3.19. Dependence of manganese on filter medias and filtering time

Pirmiausiai nagrinėjama, kaip kinta mangano junginių koncentracija filtruotame vandenyje naudojant Birm filtravimo užpildą. Pradinė mangano junginių koncentracija viršija leistiną higienos normą (50 µg/l). Po 1 filtravimo valandos mangano junginių koncentracija sumažėja 50 % ir nebevirsija leistinos higienos normos. Toliau filtruojant vandenį mangano junginių koncentracija svyruoja tarp 15 ir 40 µg/l. Po 12 filtravimo valandų mangano junginių koncentracija padidėja iki 57 µg/l. Ši koncentracija viršija leistinas higienos normas. Toliau filtruojant mangano junginių koncentracija nemažėja. Mangano junginių nesišalinimas gali būti paaiškinamas dviem būdais: pirmiausia, filtravimo užpildas užsiteršęs netirpiaisi geležies junginiais bei koaguliacijos proceso metu susidariusiais dribsniais, dėl ko nebepašalinami geležies junginiai, jei nebepašalinami geležies junginiai, nebesišalina amonio jonai, o nepašalinus amonio jonų, nesišalina mangano junginiai. Antra, išsieikvoja oksidacinės filtravimo užpildo savybės.

Naudojant kvarcinį smėlį ir ceolitą mangano junginių koncentracija filtrate nesumažėja. Efektyviam mangano junginių šalinimui naudojant kvarcinį smėlį,

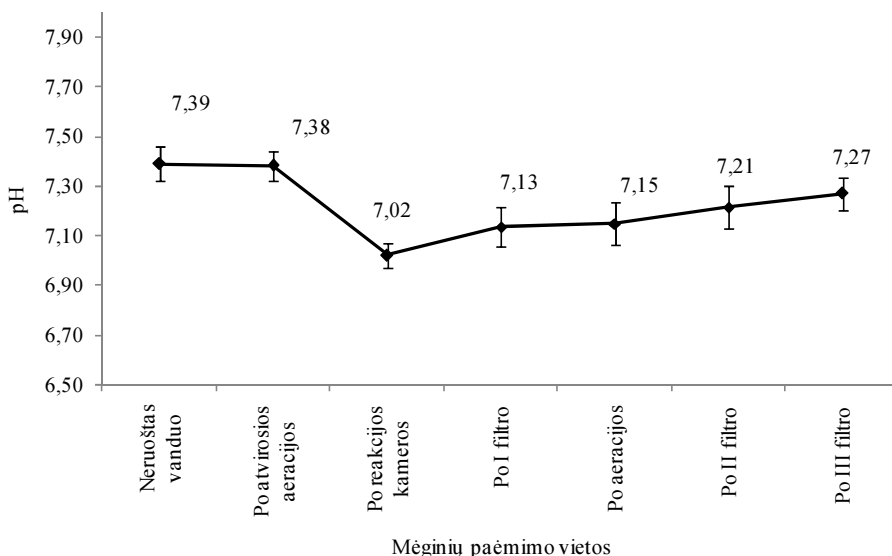
reikia bent pusės metų darbo, kad filtravimo užpilde užaugtų manganą oksiduojančios bakterijos. Taip pat turi būti pakankama deguonies koncentracija ($> 5 \text{ mg/l}$), kad šios bakterijos galėtų funkcionuoti.

Efektyviausiai mangano junginius šalina kvarcinis smėlis su oksiduojančiomis bakterijomis. Filtravimo užpildo efektyvumas siekia 85 %. Po 14 filtravimo valandų mangano junginių koncentracija pradeda didėti. Tai susiję su tuo, kad nėra tiekama papildomai deguonies, kuris palaikytų bakterijų gyvybines funkcijas. Tačiau mangano junginių koncentracija neviršija leistinų higienos normų.

3.5. Vandens ruošimo įrenginių tyrimų rezultatai

Ankstesniuose skyriuose nustatyta, kad Nidos, Preilos, Taujėnų ir Petronių vandenviečių požeminiame vandenyje vyrauja stipriai hidrofobinės rūgštys ir kad jas efektyviausiai šalina polialiuminio chloridas. Taip pat nustatyta, kad geležis sudaro organinių kompleksinius junginius su šiais organiniais junginiais ir šiuos organinius kompleksinius junginius taip pat efektyviai pašalina polialiuminio chloridas. Buvo parinkti trys filtravimo užpildai. Geležies ir organinių junginių šalinimui buvo pasirinktas kvarcinis smėlis, amonio jonų šalinimui – ceolitas ir kvarcinis smėlis su oksiduojančiomis bakterijomis ir mangano junginių šalinimui – kvarcinis smėlis su oksiduojančiomis bakterijomis. Tolimesniuose tyrimuose panaudojus anksčiau gautus tyrimų rezultatus sumontuoti geriamojo vandens ruošimo įrenginiai, kompleksiskai šalinantys organinius junginius, geležies junginius, amonio jonus ir mangano junginius iš požeminio vandens, stendas. Vandens ruošimo įrenginių stendas sumontuotas UAB „Neringos vandenys“ Nidos vandenvietėje, naudojant 2-ojo gręžinio požeminį vandenį (vandens kokybės rodikliais pateikti 2.4 lentelėje).

Išnagrinėjus mokslinę literatūrą nustatyta, kad efektyviam organinių junginių, geležies junginių, amonio jonų ir mangano junginių šalinimui iš požeminio vandens labai svarbus rodiklis yra vandens pH. Efektyviam amonio jonų, geležies ir mangano junginių šalinimui vandens pH rodiklio reikšmė turi būti ne mažesnė kaip 7,0, o efektyviam organinių junginių šalinimui vandens pH rodiklio reikšmė turi būti mažesnė už 7,0. Šiuose vandens ruošimo įrenginiuose vandens pH rodiklis nėra papildomai reguliuojamas. Tik nuo koagulianto dozės vandens pH rodiklio vertė turėtų keistis. Todėl visuose mėginių paėmimo vietose matuojama vandens pH rodiklio vertė. Ankstesniuose tyrimuose nustatyta, kad šalinant geležies ir organinius junginius efektyviausia polialiuminio chlorido dozės yra nuo 5 mgAl/l. pH rodiklio tyrimų rezultatai pateikti 3.20 paveiksle.

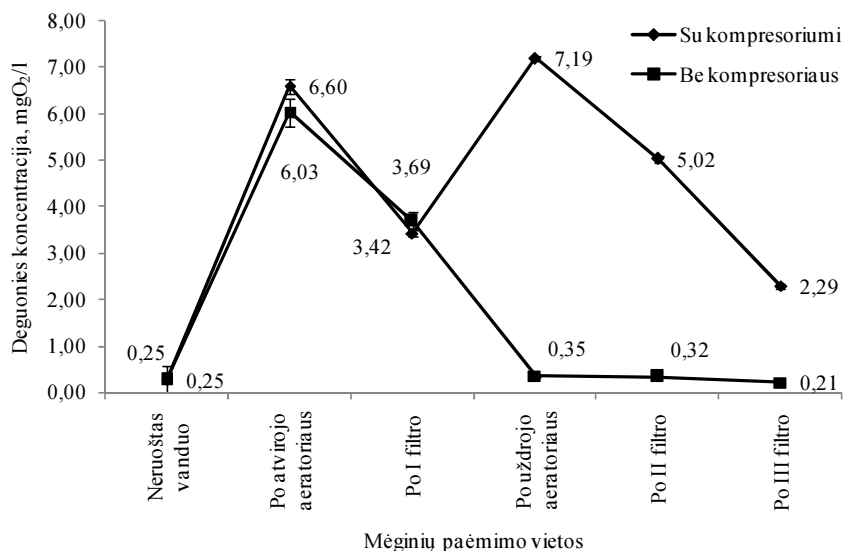


3.20 pav. Vandens pH rodiklio reikšmės skirtingose mėginių paėmimo vietose

Fig. 3.20. Water pH values at different sampling locations

Požeminio vandens pH rodiklio vidurkis lygus 7,39. Į vandenį įdėjus polialiuminio chlorido koaguliantą, po koaguliacijos reakcijos kameros vandens pH reikšmė sumažėja iki 7,02. Taip yra, todėl, kad koaguliantas yra rūgštinis ir pridėjus koagulianto į vandenį pH rodiklio reikšmė sumažėja. Esant tokioms pH rodiklio reikšmėms organiniai junginiai šalinasi apie 50-61 %. Išmatuota likutinio aliuminio koncentracija (60 $\mu\text{g/l}$) ruoštame vandenyje neviršija leistinų higienos normų (200 $\mu\text{g/l}$). Toliau vandeniui filtruojantis pro kiekvieną filtrą, vandens pH rodiklio reikšmė didėja ir galutiniame taške, po visų vandens ruošimo įrenginių, vandens pH rodiklio reikšmė lygi 7,27. Po antrojo filtro vandens pH rodiklio reikšmė lygi 7,21. Tai reiškia, kad trečiame filtre efektyviai vyksta amonio jonų nitrifikacija, kadangi šiam procesui reikalingos 7,20–8,20 pH rodiklio reikšmės. Tačiau efektyviai mangano junginių oksidacijai pH rodiklio reikšmė turėtų siekti 7,50.

Antras labai svarbus rodiklis vandens ruošimo technologijose yra ištirpusio deguonies koncentracija. Ištirpusio deguonies koncentracija matuojama po abiejų aeratorių, po visų filtrų ir paruoštame vandenyje. 3.21 paveiksle pateiktos ištirpusio deguonies koncentracijos skirtinguose įrenginių vietose.



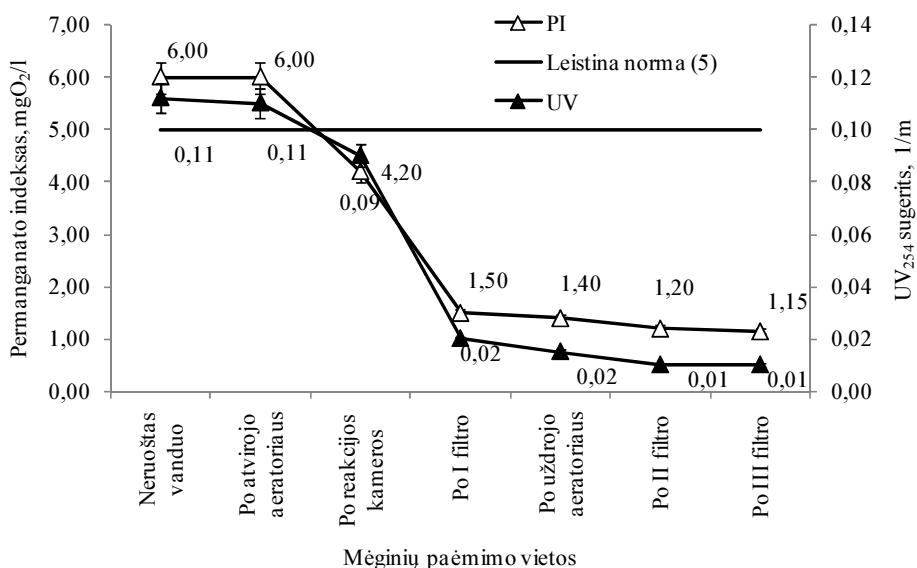
3.21 pav. Deguonies koncentracija skirtingose mėginių paėmimo vietose

Fig. 3.21. Oxygen concentration at different sampling locations

Pateiktame paveiksle ištirpusio deguonies koncentracijos kitimas skirtinguose įrenginiuose susiskirstytas į du laikotarpius. Pirmąjį vandens ruošimo įrenginių darbo laikotarpį (balandį – gegužę) uždaryjame aeratoriuje vanduo prisotinamas oro deguonimi pro inžektorių. Antrąjį darbo laikotarpį (birželį – lapkritį) prie uždarojo aeratoriaus buvo prijungtas kompresorius, kuris papildomai vandenį prisotina deguonimi. Neruoštame vandenyje, tiesiai iš gręžinio ištirpusio deguonies koncentracija yra iki 0,50 mgO₂/l. Po atvirosios aeracijos ištirpusio deguonies koncentracija padidėja virš 6 mgO₂/l. Vandenyje yra pakankamai deguonies, kad susioksiduotų sieros vandenilis ir tirpūs geležies junginiai. Po pirmojo filtro deguonies koncentracija sumažėja iki 3,69 mgO₂/l. Tai rodo, kad deguonis buvo sunaudotas geležies ir organinių junginių oksidavimui. Prieš antrąjį filtrą sumontuotas uždarojo aeratorius, tačiau iš pateiktų tyrimų rezultatų matoma, kad jis tinkamai neveikė arba visas paduodama deguonis yra sunaudojamas geležies ir kitų junginių oksidavimui. Po antrojo filtro deguonies koncentracija labai maža, tik 0,35 mgO₂/l. Po antrojo filtro deguonies koncentracija nepasikeičia, tai reiškia, kad amonis neoksiduojamas, o absorbuojamas ceolito filtro užpilde. Po trečiojo filtro deguonies koncentracija vandenyje sumažėja iki 0,21 mgO₂/l. Šis deguonies koncentracijos sumažėjimas yra dėl mangano junginių oksidacijai sunaudojamos deguonies dalies. Tačiau kad trečiasis filtras efektyviai šalintų

mangano junginius, deguonies koncentracija trečiame filtre turėtų siekti 4 mgO₂/l. Dėl šios priežasties vietoje inžektoriaus buvonaudojamas kompresorius. Prijungus kompresorių, išmatuotas deguonies koncentracijos padidėjimas iki 7,19 mgO₂/l po uždarojo aeratoriaus. Po antrojo filtro deguonies koncentracija sumažėja iki 5,02 mgO₂/l. Tokios deguonies koncentracijos pakanka amonio jonų nitrifikacijai ir mangano junginių oksidacijai. Po trečiojo filtro deguonies koncentracija sumažėja iki 2,29 mgO₂/l. Tai rodo, kad deguonis buvo sunaudotas mangano junginių oksidacijai.

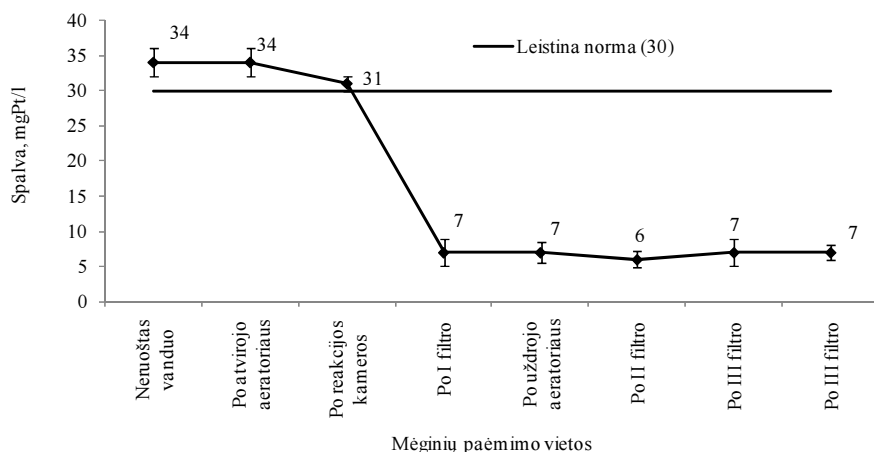
Pagrindinė šių vandens ruošimo įrenginių paskirtis – iš vandens šalinti amonio jonus, geležies, mangano ir organinius junginius ir sumažinti vandens spalvą naudojant kuo mažiau cheminių reagentų. Sekantys tyrimų rezultatai rodo, kaip kinta amonio jonų, geležies, mangano, organinių junginių koncentracijos ir vandens spalvos intensyvumas visuose vandens ruošimo įrenginių etapuose. Pagal vandens ruošimo technologinius etapus, pirmiausiai iš vandens šalinami organiniai junginiai ir mažinama vandens spalva. 3.22 ir 3.23 paveiksluose pateikti permanganato indekso, UV₂₅₄ sugerties ir spalvos pokyčiai vandens ruošimo įrenginiuose.



3.22 pav. Permanganato indeksas ir UV₂₅₄ sugertis skirtingose mėginių paėmimo vietose

Fig. 3.22. Permanganate index and UV₂₅₄ absorbance at different sampling locations

Neruošto požeminio vandens permanganato indeksas viršija leistinas higienos normas ($5,0 \text{ mgO}_2/\text{l}$). Po koaguliacijos proceso vandens permanganato indeksas sumažėja. Dozuojant 5 mgAl/l koagulianto ir pratekėjus pro pirmąjį filtrą, permanganato indeksas sumažėja 81 % ir nebeviršija leistinų normų. Toliau vandens ruošimo įrenginiuose permanganato indeksas beveik nekinta. Panašūs rezultatai gaunami matuojant UV_{254} sugertį. Po koaguliacijos proceso ir filtravimo pro pirmąjį filtrą UV_{254} sugerties tyrimų rezultatai sumažėja 75 %. Iš šio paveikslo matoma, kad organinių junginių nustatymui naudojant UV_{254} sugertį, organinių junginių koncentracija neviršija leistinų normų, kai UV_{254} sugerties rodiklis yra mažesnis nei $0,1 \text{ l/m}$. Tyrimų rezultatai rodo, kad organiniai junginiai efektyviai šalinami koaguliacijos būdu. Technologijos efektyvumas šalinant organinius junginius yra $\sim 80 \%$.

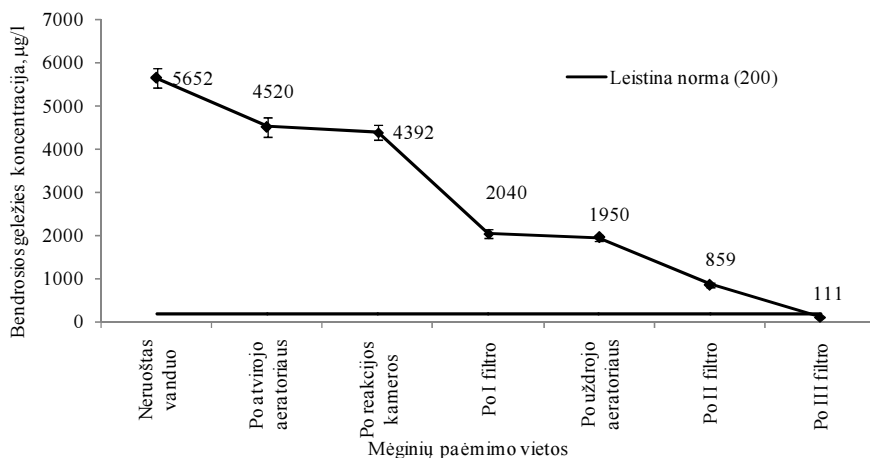


3.23 pav. Vandens spalva skirtingose mėginių paėmimo vietose

Fig. 3.23. The color of water at different sampling locations

Vandens spalvos intensyvumas sumažėja 79 % po koaguliacijos proceso ir nusifiltravus pro pirmąjį filtrą. Sekančiuose vandens ruošimo įrenginių etapuose vandens spalvos intensyvumas nekinta.

Pašalinus organinius junginius turi būti šalinami geležies junginiai. 3.24 paveiksle pateiktas geležies junginių koncentracijos kitimas visuose vandens ruošimo etapuose.



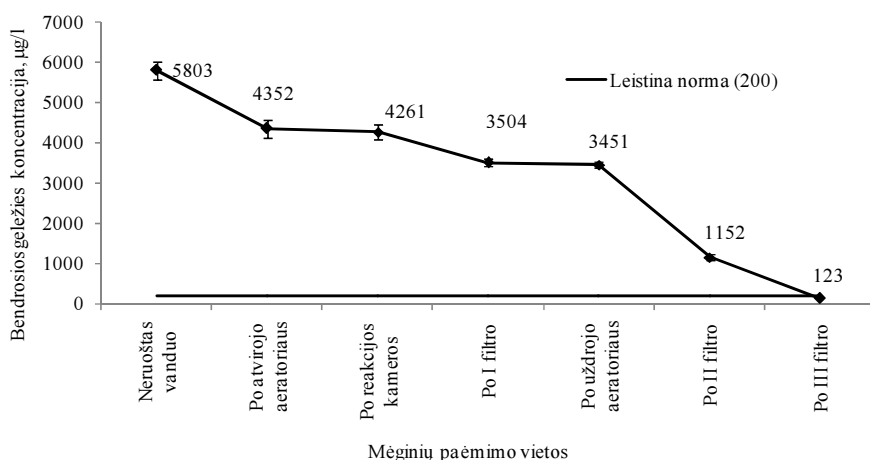
3.24 pav. Bendrosios geležies koncentracija skirtingose mėginių paėmimo vietose naudojant ceolitą

Fig. 3.24. Total iron concentration at different sampling locations using zeolite

Po atvirojo aeratoriaus bendrosios geležies koncentracija sumažėja 20 %. Reiškia, kad dalis divalentės geležies jonų oksiduojasi iki trivalentės geležies jonų ir hidrolizuojasi iki trivalentės geležies hidroksidų, kurie yra netirpūs ir nusėda į aeratoriaus talpos dugną. Nusėdęs iš atvirojo aeratoriaus išvalomos vieną kartą per mėnesį. Tačiau oksiduojasi nedidelė dalis geležies junginių. Ištirpusios deguonies koncentracija po atvirojo aeratoriaus vandenyje yra virš 6 mgO₂/l. Dalis deguonies sunaudojama sieros vandenilio, kurio koncentracija 0,41 mg/l oksidacijai. Frakcionavimo rezultatai rodo, kad geležis gali būti kompleksiniuose organiniuose junginiuose, todėl ne visa geležis oksiduojasi. Po pirmo filtro, kuris yra užpildytas kvarciniu smėliu, dozuoiant 5 mgAl/l koagulianto, geležies koncentracija nuo pradinės geležies koncentracijos sumažėja 63 %. Tačiau bendrosios geležies koncentracija viršija leistinas higienos normas. Po antrojo filtro, kuris užpildytas ceolitu, bendrosios geležies koncentracija sumažėja 85 %. Tačiau bendrosios geležies koncentracija vis dar viršija leistinas higienos normas. Po trečiojo filtro, kuris užpildytas kvarciniu smėliu su oksiduojančiomis bakterijomis, bendrosios geležies koncentracija dar labiau sumažėja. Po trečiojo filtro bendrosios geležies koncentracija nebeviršija leistinų higienos normų. Geležies junginių pašalinimo efektyvumas siekia 98 %. Šie tyrimai leidžia teigti, kad naudojant koaguliaciją ir filtravimą pro kvarcinio smėlio filtrus kartu su organiniais junginiais pašalinami ir geležies organiniai kompleksiniai junginiai. Jei šie junginiai būtų nepašalinami po pirmojo filtro, kiti

filtrai nepajėgtų jų pašalinti ir paruoštame vandenyje, pratekėjusiam pro visus filtrus bendrosios geležies koncentracija viršytų leistinas higienos normas.

Antru atveju, kai antrame filtre vietoje ceolito naudojamas kvarcinis smėlis su oksiduojančiomis bakterijomis, bendrosios geležies koncentracijos kitimas visuose įrenginių etapuose pavaizduotas 3.25 paveiksle.



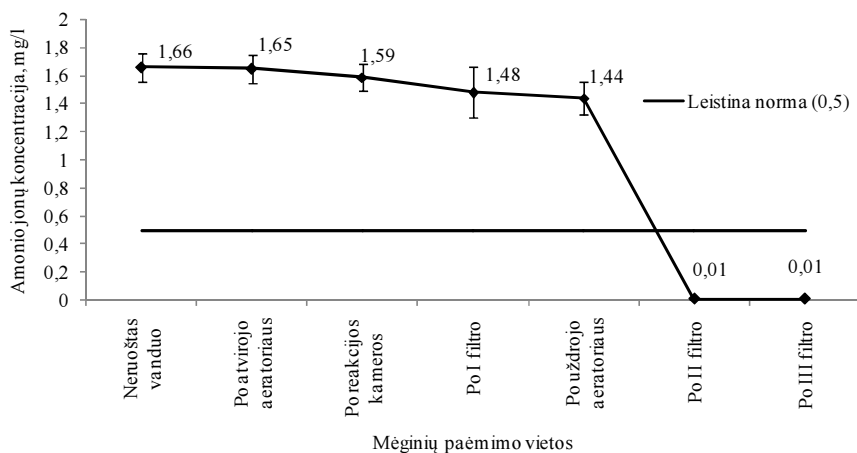
3.25 pav. Bendrosios geležies koncentracija skirtingose mėginių paėmimo vietose naudojant kvarcinį smėlį su oksiduojančiomis bakterijomis

Fig. 3.25. Total iron concentration at different sampling locations using quartz sand with oxidizing bacteria

Naudojant antrąją technologiją, geležies koncentracija kiekviename technologijos etape mažėja. Po pirmojo ir antrojo filtrų geležies koncentracija sumažėja sumažėja, tačiau viršija leistinas normas. Po trečiojo filtro bendrosios geležies koncentracija nebeviršija leistinos higienos normos.

Apibendrinant pateiktus tyrimų duomenis, galima teigti, kad naudojant abi vandens ruošimo technologijas, vieno filtro geležies šalinimui nepakaktų, tik po trijų pakopų filtravimo sistemos bendrosios geležies koncentracija sumažėja iki leistinų higienos normų.

Amonio jonų koncentracija taip pat viršija leistinas normas. Amonio jonai šalinasi tada, kai pašalinami geležies junginiai. Amonio jonų šalinimui vandens gerinimo technologijoje naudojamas antras filtras, kuris yra užpildytas ceolitu. Ceolito užpildas amonio jonus iš vandens šalina sorbciniu būdu. Išsieikvojus ceolito užpildo sorbcinėms savybėms užpildas turi būti regeneruojamas natrio chlorido tirpalu. 3.26 paveiksle pateiktas amonio koncentracijos pokytis vandens ruošimo įrenginiuose.

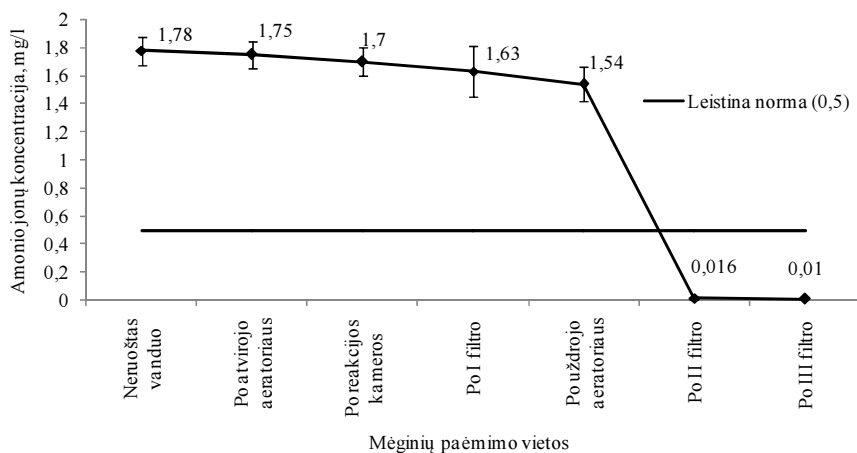


3.26 pav. Amonio jonų koncentracija skirtingose mėginių paėmimo vietose naudojant ceolitą

Fig. 3.26. Ammonium concentration at different sampling locations using zeolite

Amonio jonų koncentracija per visus vandens ruošimo įrenginių etapus iki antrojo filtro nekinta, koncentracija truputį svyruoja, tačiau nėra jokios ryškos tendencijos. Šie rezultatai patvirtina anksčiau iškeltą teiginį, kad amonio jonai nesudaro kompleksinių junginių su organiniais junginiais. Jei sudarytų organinius kompleksinius junginius, tai amonio jonų koncentracija turėtų mažėti jau po pirmojo filtro, kuriame būtų nufiltruoti koaguliacijos metu susidarę dribsniai. Amonio jonų koncentracija sumažėja tik po antrojo filtro, kuris užpildytas ceolitu. Amonio jonų koncentracija sumažėja virš 99 % ir ji neviršija leistinų higienos normų. Šie tyrimų rezultatai patvirtina teiginį, kas ceolitas gerai pašalina iš vandens amonio jonus (Inglezakis 2005; Sprinsky *et al.* 2005, Mažeikiene 2008). Po trečiojo filtro amonio jonų koncentracija taip pat neviršija leistinos higienos normos. Tyrimai rodo, kad amonio jonų šalinimui pakaktų dviejų filtravimo pakopų vandens gerinimo įrenginių.

Norint išvengti papildomų reagentų naudojimo (natrio chlorido tirpalo ceolito užpildo regeneravimui), papildomų cheminių reagentų talpų ir reagentų dozavimo įrangos amonio jonų šalinimui antrame filtre buvo naudojamas kvarcinio smėlio su oksiduojančiomis bakterijomis filtras. 2.27 paveiksle pateikta, kaip šalinami amonio jonai, kai antrame filtre naudojamas kvarcinis smėlis su oksiduojančiomis bakterijomis.



3.27 pav. Amonio jonų koncentracija skirtingose mėginių paėmimo vietose naudojant kvarcinį smėlį su oksiduojančiomis bakterijomis

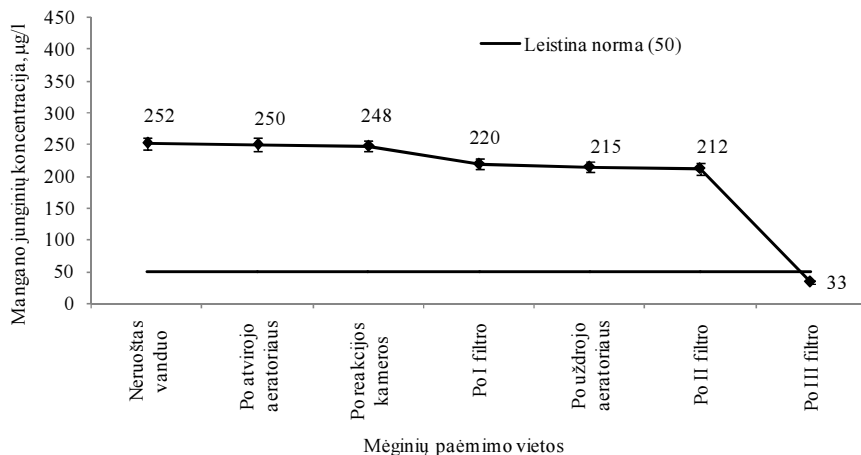
Fig. 3.27. Ammonium concentration at different sampling locations using quartz sand with oxidizing bacteria

Iš 3.27 paveikslo matoma, kad po antrojo filtro, kuriame vietoje ceolito užpildo naudojamas kvarcinio smėlio su oksiduojančiomis bakterijomis užpildas, amonio jonų koncentracija sumažėja 99 % ir neviršija leistinų higienos normų.

Tyrimai leidžia teigti, kad naudojant abu filtravimo užpildus (ceolitą ir kvarcinį smėlį su oksiduojančiomis bakterijomis) amonio jonai efektyviai pašalinami ir jų koncentracija neviršija leistinų normų. Tačiau kvarcinio smėlio su oksiduojančiomis bakterijomis užpildą galima naudoti, kai amonio jonų koncentracija vandenyje yra iki 2–2,5 mg/l. Pagal teorinius duomenis 1 mg amonio jonų suoksiduoti reikia 3,3 mg/l ištirpusio deguonies, be to deguonis taip pat reikalingas kitų junginių oksidavimui. Pagal skaičiavimus gautąsi, kad jeigu amonio būtų 3 mg/l ir daugiau, tai visas deguonis būtų išnaudojamas tik amonio oksidavimui. Pasiūlytoje ir išbandytoje technologijoje, buvo naudojama trijų laipsnių filtracija, todėl jeigu amonio koncentracija būtų didesnė, nei 2 mg/l, tai tektų statyti dar vieną aeratorių ir vieną filtrą, tik papildomam amonio šalinimui. Todėl kai amonio jonų koncentracija viršija 2 mg/l, racionaliau būtų naudoti sorbcinį šalinimo būdą naudojant ceolito užpildą. Tačiau kiekvieno atveju reikalingi ekonominiai skaičiavimai, racionaliausiam sprendimui priimti.

Pašalinus amonio jonus, šalinami mangano junginiai. Mangano junginių šalinimui naudojamas trečiasis vandens ruošimo įrenginių filtras. Šis filtras yra užpildytas kvarciniu smėliu su oksiduojančiomis bakterijomis. 3.28 paveiksle

pateiktas mangano junginių koncentracijos pokytis vandens gerinimo įrenginiuose.

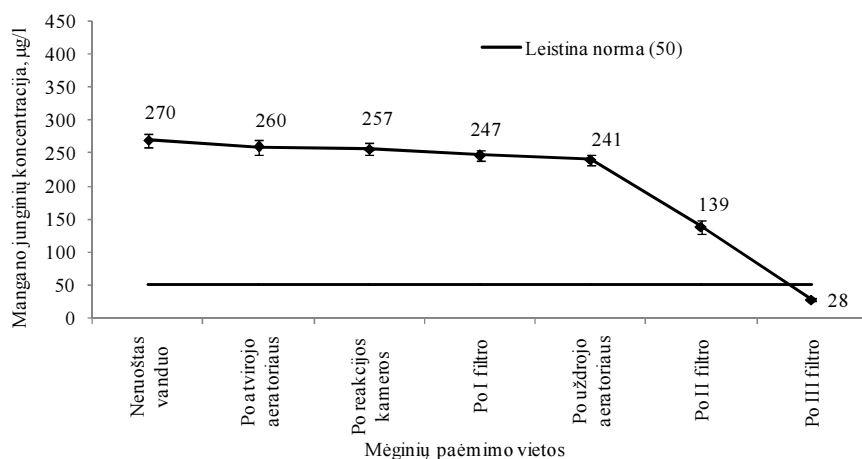


3.28 pav. Mangano junginių koncentracija skirtingose mėginių paėmimo vietose naudojant ceolitą

Fig. 3.28. Manganese concentration at different sampling locations using zeolite

Mangano junginių koncentracija po pirmojo filtro nuo pradinės koncentracijos sumažėja 13 %. Tokie rezultatai yra, todėl, kad šiame vandens ruošimo etape nepašalinti visi geležies junginiai ir amonio jonai, antra, pirmojo filtro užpilde nėra oksiduojančių bakterijų, kurios pagreitintų mangano junginių oksidacijos procesą, trečia, vandens pH rodiklio reikšmė yra per maža, kad galėtų oksiduotis mangano junginiai. Po antrojo filtro, mangano junginių koncentracija nesumažėja, šie duomenys leidžia teigti, kad ceolitas mangano junginių nešalina. Tokie pat rezultatai buvo gauti tiriant filtravimo užpildų efektyvumą šalinant mangano junginius. Po trečiojo filtro mangano junginių koncentracija sumažėja iki koncentracijos, kuri neviršija leistinos higienos normos, filtro efektyvumas – 94 %. Tyrimai rodo, kad mangano junginius efektyviausiai šalina trečiasis filtras, užpildytas kvarciniu smėliu su oksiduojančiomis bakterijomis.

Naudojant antrąją vandens ruošimo technologiją, – antrame filtre vietoje ceolito naudojamas kvarcinis smėlis su oksiduojančiomis bakterijomis, tyrimų rezultatai pateikti 3.29 paveiksle.



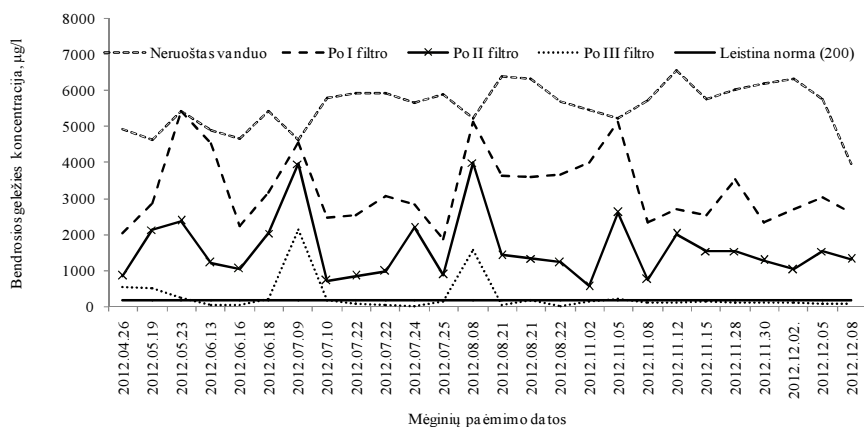
3.29 pav. Mangano junginių koncentracija skirtingose mėginių paėmimo vietose naudojant kvarcinį smėlį su oksiduojančiomis bakterijomis

Fig. 3.29. Manganese concentration at different sampling locations using quartz sand with oxidizing bacteria

Ceolitą pakeitus kvarciniu smėliu su oksiduojančiomis bakterijomis, po antrojo filtro mangano koncentracija sumažėja 48 %, kai tuo tarpu naudojant ceolitą mangano koncentracija po antrojo filtro praktiškai nesumažėja. Po trečiojo filtro mangano koncentracija dar labiau sumažėja ir neviršija leistinų higienos normų. Ankstesni tyrimai naudojant laboratorinį filtro užpildą efektyvumo tyrimų standą parodė, kad mangano junginius efektyviausiai šalina kvarcinio smėlio su oksiduojančiomis bakterijomis užpildas. Tokie pat rezultatai gauti ir atlikus tyrimus gamybinėmis sąlygomis.

Iš šių tyrimų rezultatų matoma, kad mangano junginiai efektyviai šalinami naudojant abi vandens ruošimo technologijas. Naudojant antrąją technologiją, mangano junginiai efektyviau pašalinami po antrojo filtro. Taip pat atlikti tyrimai rodo, kad mangano junginiai efektyviai šalinami ir tada, kai vandens pH rodiklio reikšmė mažesnė nei 7,5.

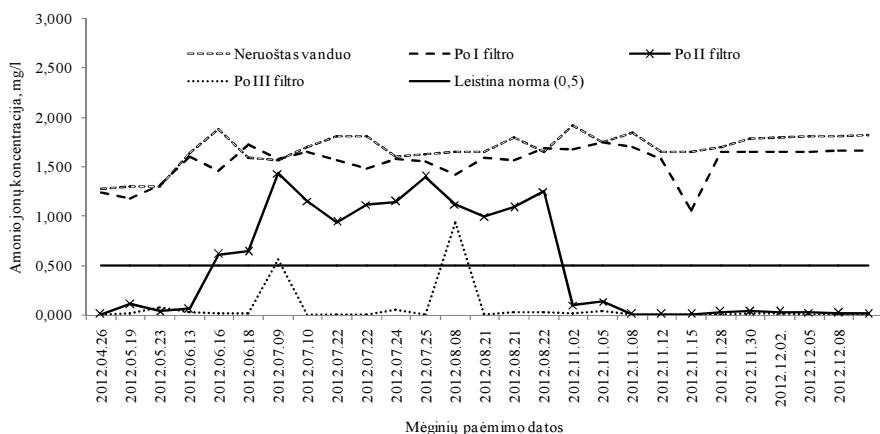
Ankstesniuose tyrimuose buvo nustatyta, kad vandens ruošimo įrenginiai efektyviai šalina organinius junginius, geležies junginius, amonio jonus ir mangano junginius. Svarbu nustatyti, kiek laiko filtrai šiuos junginius šalina efektyviai. Per kiek darbo parų ir kokiam vandens kiekiui pratekėjus filtrus reikia plauti ir/ar regeneruoti. Vandens mėginiai tyrimams buvo imami pratekėjus tam tikram vandens kiekiui, praėjus 1, 2, 3 parų po filtrų plovimo. 3.30 paveiksle pateikta geležies junginių koncentracijos kitimas filtruojantis pro tris filtrus bėgant laikui.



3.30 pav. Bendrosios geležies koncentracijos kitimas įrenginiuose
Fig. 3.30. Changes of total iron concentration throughout plants

Bendrosios geležies koncentracijos sumažinimo efektyvumas priklauso nuo geležies koncentracijos neruošame vandenyje, nuo ištirpusio deguonies koncentracijos vandenyje ir nuo filtrų darbo laiko. 3.30 paveiksle matoma, kad bendrosios geležies koncentracija neruošame vandenyje kinta nuo 4000 iki 7000 µg/l. Kuo didesnė geležies koncentracija, tuo greičiau užsiteršia filtrai, tuo dažniau reikia juos plauti. Deguonies koncentracija vandenyje prieš pirmąjį filtrą svyruoja nuo 6,16 iki 6,93 mgO₂/l. Reiškia, deguonies koncentracija yra pakankama geležies junginių oksidavimui. Geležies koncentracija po trečiojo filtro iki 05.23 sumažėja, tačiau jos koncentracija viršija leistinas higienos normas. Tai susiję su nepakankamu deguonies išotiniu. Prie uždarojo aeratoriaus prijungus kompresorių ir padidėjus ištirpusio deguonies koncentracijai vandenyje, bendrosios geležies koncentracija nebeviršija leistinų higienos normų. Keturiuose taškuose (05.23, 07.09, 08.08, 11.05) matomas bendrosios geležies koncentracijos padidėjimas po pirmojo filtro. Šie geležies koncentracijų padidėjimai susiję su tuo, kad pirmasis filtras be plovimo dirbo dvi (05.23 ir 11.05) ar tris paras (07.09 ir 08.08). Todėl galima daryti išvadą, kad pirmąjį filtrą reikia plauti kas parą, kad būtų užtikrintas efektyvus pirmojo filtro darbas mažinant bendrosios geležies koncentraciją. Neplovus antro ir trečio filtro tris paras (07.09 ir 08.08), stebimas bendrosios geležies koncentracijos padidėjimas. Todėl antrąjį ir trečiąjį filtrą rekomenduojama plauti ne rečiau kaip kas antrą parą.

3.31 paveiksle pateiktas amonio jonų koncentracijos kitimas vandeniui filtruojantis pro tris filtrus bėgant laikui.



3.31 pav. Amonio jonų koncentracijos kitimas įrenginiuose

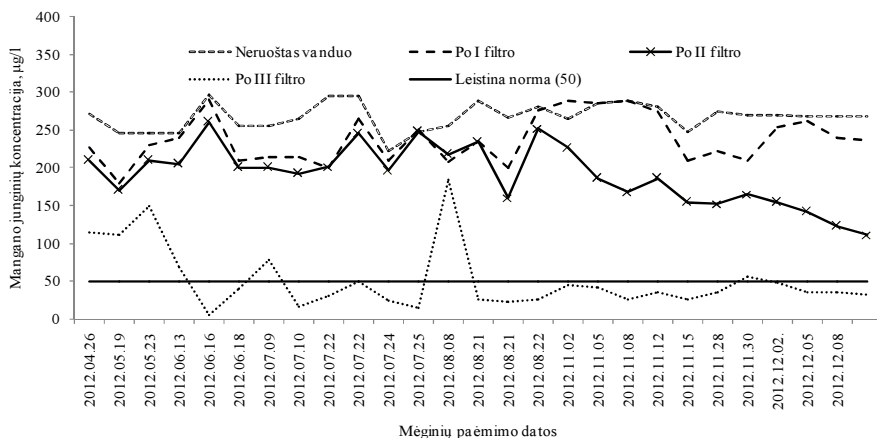
Fig. 3.31. Changes of ammonium ions throughout plants

Iš pateikto paveikslo matoma, kad amonio jonų koncentracija po pirmojo filtro sumažėja, tačiau labai nežymiai. Tokie rezultatai paaiškinami tuo, kad geležies junginiai pašalinami nepilnai, todėl amonio jonui oksiduoti yra nepakankamai deguonies. Visas deguonis, gaunamas iš atvirojo aeratoriaus, sunaudojamas sieros vandenilio ir geležies junginių oksidacijai, todėl amonio jonų koncentracija po pirmojo filtro nemažėja. Antrojo filtro užpildas yra ceolitas. Kaip matoma iš pateikto paveikslo, nuo vandens ruošimo įrenginių darbo pradžios, ceolitas efektyviai sumažina amonio jonų koncentraciją vandenyje. Amonio koncentracija sumažėja nuo 1,24 iki 0,01 mg/l. Ir toliau filtruojant vandenį pro ceolito užpildą, amonio jonų koncentracija yra maža ir neviršija leistinų higienos normų. Tačiau pratekėjus 42 m³ vandens (06.13), amonio jonų koncentracija po antrojo filtro išlieka tokia pati kaip ir po pirmojo filtro. Amonio jonų koncentracija viršija leistinas higienos normas. Tai gali būti blogo filtro išplovimo pasekmė. Toliau išplovus filtrus amonio koncentracija sumažėja 58 %, tačiau ji viršija leistinas higienos normas (0,61 mg/l). Pratekėjus 73 m³ vandens, išvalymo efektyvumas šiek tiek padidėjo iki 62 %. Tačiau amonio jonų koncentracija viršija leistinas higienos normas. Toliau filtruojant vandenį amonio jonų koncentracija po antrojo filtro padidėja, amonio jonų šalinimo efektyvumas sumažėja ir amonio jonų koncentracija nesumažėja mažiau 1 mg/l. Tai reiškia, kad ceolitas užsiteršė ir jį reikia regeneruoti. Ankstesni tyrimai parodė, kad amonio jonų koncentraciją vandenyje efektyviai sumažina ir kvarcinis smėlis su oksiduojančiomis bakterijomis. Todėl pratekėjus 125 m³ vandens (08.25) ceolitas buvo pakeistas kvarciniu smėliu su

oksiduojančiomis bakterijomis. Iš paveikslo matoma, kad amonio koncentracija efektyviai sumažėja, ji nebeviršija leistinų higienos normų.

Trečiasis filtras, užpildytas kvarciniu smėliu, su oksiduojančiomis bakterijomis, amonio jonus šalina efektyviai. Amonio jonų koncentracija po trečiojo filtro neviršija leistinų higienos normų, išskyrus kelis atvejus (07.09 ir 08.08), kai filtrai buvo neplauti tris paras. Šie duomenys rodo, kad amonio šalinimui nereikia ceolito filtro, kuris greitai praranda savo efektyvumą, o užtenka kvarcinio smėlio su oksiduojančiomis bakterijomis, bei pastovaus deguonies tiekimo. Tačiau toks filtravimo užpildas efektyvus, kai amonio koncentracija yra mažesnė nei 2 mg/l.

Trečiasis filtras yra skirtas mangano junginių šalinimui. Šis filtras yra užpildytas kvarciniu smėliu, kuriame yra oksiduojančių bakterijų. 3.32 paveiksle pateikti mangano junginių koncentracijos kitimas vandeniui filtruojantis pro tris filtras bėgant laikui.



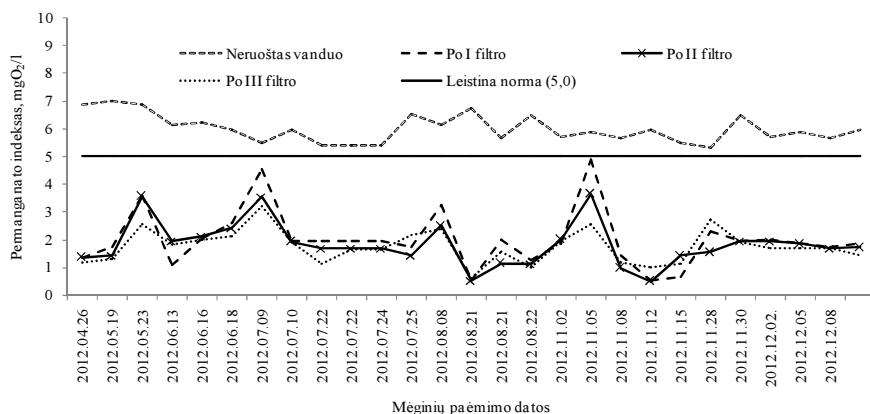
3.32 pav. Mangano junginių koncentracijos kitimas įrenginiuose
Fig. 3.32. Changes of manganese throughout plants

Efektyviam mangano junginių šalinimui nenaudojant cheminių medžiagų reikalingi katalizatoriai, pakankamas ir tolygus deguonies kiekis, taip pat atitinkama pH rodiklio reikšmė ir prieš tai turi būti pašalinti organiniai junginiai, geležies junginiai ir amonio jonai. Pirmame filtre šalinami geležies junginiai, tačiau geležies junginiai nepašalinami iki mažų koncentracijų, taip pat po šio filtro nepašalinami amonio jonai, todėl kaip matoma iš paveikslo, viso vandens ruošimo įrenginių darbo metu mangano junginiai po pirmojo filtro nepašalinami. Nors deguonies koncentracija (~6 mgO₂/l) yra pakankama mangano junginių oksidacijai, tačiau šiame užpilde nėra mangano oksidaciją katalizuojančių

mikroorganizmų. Antrasis filtras, užpildytas ceolitu, nešalina mangano junginių. Ir bėgant laikui mangano koncentracija po antrojo filtro nesikeičia. Tačiau, kai vietoje ceolito į antrąjį filtrą patalpintas kvarcinis smėlis su oksiduojančiomis bakterijomis, mangano junginių koncentracija po antrojo filtro pradeda mažėti. Antrojo filtro, užpildyto kvarciniu smėliu su oksiduojančiomis bakterijomis, mangano junginių šalinimo efektyvumas siekia 48 %. Tačiau mangano junginių koncentracija nepasiekė leistinos higienos normos. Tokie rezultatai yra, todėl, kad vandenyje nepakankamai deguonies, reikalingo mangano junginių oksidacijai. Po trečiojo filtro, skirto mangano junginių šalinimui, mangano junginių koncentracija sumažėja iki leistinų normų pratekėjus 42 m³ vandens (05.23). Pradžioje mangano junginių koncentracija viršijo leistiną higienos normą po trečiojo filtro, nes buvo nepakankamas deguonies tiekimas. Padidinus deguonies koncentraciją vandenyje, mangano junginių koncentracija po trečiojo filtro nebeviršija leistinos higienos normos. Mangano koncentracijos padidėjimas (07.09 ir 08.08) susijęs su filtrų plovimu, atliekamu kas tris paras.

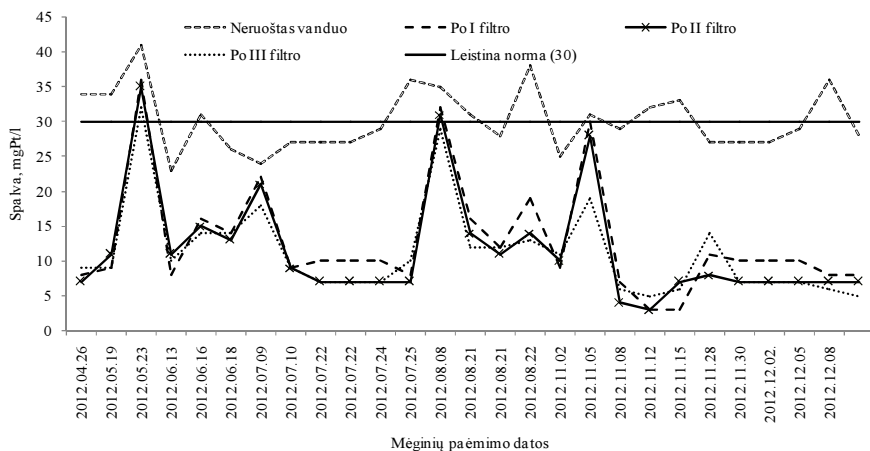
Šie tyrimai rodo, kad naudojant ceolito ir kvarcinio smėlio filtrus bėgant laikui mangano junginių koncentracija nesikeičia. Mangano junginius geriausiai šalina kvarcinio smėlio su oksiduojančiomis bakterijomis filtravimo užpildas ir jo darbo efektyvumas labiausiai priklauso nuo tolygiai ir pakankamai paduodamo deguonies kiekio.

Organiniai junginiai ir vandens spalva šalinami koaguliacijos būdu. Ir susidarę dribsniai nufiltruojami pirmuoju kvarcinio smėlio filtru. Kaip kinta organinių junginių koncentracija ir vandens spalvos intensyvumas po trijų filtrų bėgant laiku pateikta 3.33, 3.34 ir 3.35 paveiksluose.

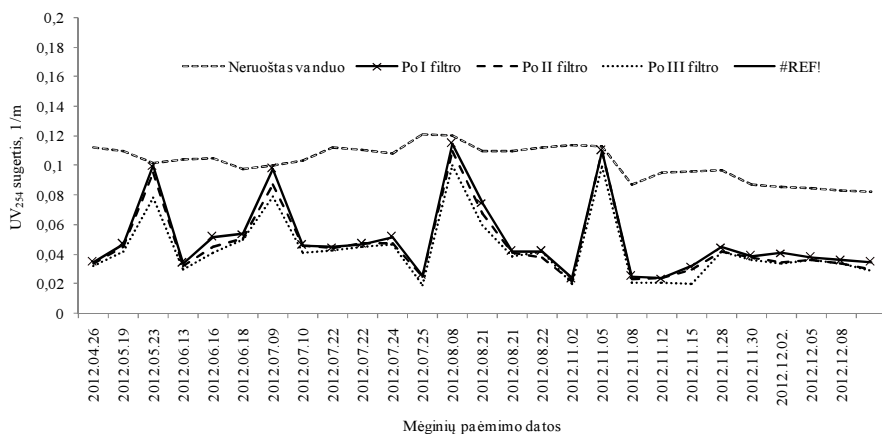


3.33 pav. Permanganato indekso kitimas vandeniui įrenginiuose

Fig. 3.33. Changes of permanganate index throughout plants



3.34 pav. Spalvos kitimas įrenginiuose
Fig. 3.34. Changes of color index throughout plants



3.35 pav. UV_{254} sugerties kitimas įrenginiuose
Fig. 3.35. Changes of UV_{254} absorbance throughout plants

Iš pateiktų paveikslų matoma, kaip susiję permanganato indekso, UV_{254} sugerties ir vandens spalvos kitimai bėgant laikui visose vandens ruošimo įrenginių etapuose. Padidėjus permanganato indekso reikšmei, padidėja ir UV_{254} sugertis bei vandens spalvos intensyvumas. Atliekant tyrimus gamybinėmis sąlygomis organiniai junginiai ir vandens spalva efektyviai pašalinami vandenį nufiltravus pro kvarcinio smėlio filtrą koaguliacijos proceso produktus. Tiek

permanganato indeksas, tiek vandens spalva po pirmojo filtro neviršija leistinų normų. Tam tikrai momentais (05.23, 07.09, 08.08, 11.05) pastebimas organinių junginių koncentracijos ir vandens spalvos intensyvumo padidėjimas. Tai susiję su tuo, kad kvarcinio smėlio filtras dirbo dvi ar tris paras be plovimo. Filtras užsiteršė netirpiais geležies junginiais bei koaguliacijos proceso produktais, todėl vandenyje padidėjo organinių junginių koncentracija ir vandens spalvos intensyvumas. Taip pat iš pateiktų paveikslų pastebima, kad organinių junginių koncentracija ir vandens spalvos sumažinimo efektyvumas bėgant laikui nemažėja. Šiam procesui svarbus nuolatinis koagulianto tiekimas ir dažnas filtrų praplovimas (kas vieną parą). Antrasis ir trečiasis filtrai organinių medžiagų koncentracijos ir vandens spalvos nebesumažina. Tačiau jų koncentracija neviršija leistinų normų. Kai organinių junginių koncentracija sumažėja iki tokių koncentracijų ($< 2 \text{ mgO}_2/\text{l}$), taip pat pašalinami geležies organiniai kompleksiniai junginiai, toliau efektyviai šalinasi geležis, amonis ir manganas.

3.6. Pasiūlyta geriamojo vandens ruošimo technologija

Atlikus visą eilę laboratorinių koaguliacijos proceso tyrimų, filtravimo užpildų panaudojimo dozuojuant koaguliantą galimybių tyrimų ir tyrimų gamybinėmis sąlygomis naudojant geriamo vandens ruošimo įrenginius, kompleksiškai šalinančius amonio jonus, geležies, mangano ir organinius junginius iš požeminio vandens, nustatyta, kad pasiūlytos geriamojo vandens ruošimo technologijos (amonio šalinimui naudojant ceolito arba kvarcinio smėlio su oksiduojančiomis bakterijomis filtravimo užpildus) efektyviai šalina amonio jonus, geležies, mangano ir organinius junginius. Šių junginių koncentracijos neviršija leistinų higienos normų. 3.4 ir 3.5 lentelėse pateikti vandens kokybės rodikliai prieš ir po vandens ruošimo įrenginių.

3.4 lentelė. Vandens kokybės rodikliai prieš ir po valymo (naudojant ceolitą) (I)

Table 3.4. Water quality data before and after treatment (using zeolit) (I)

Vandens kokybės rodiklis, jo vienetai	Vandens kokybė prieš vandens ruošimo įrenginius	Vandens kokybė po vandens ruošimo įrenginių	Išvalymo efektyvumas, %
Permanganato indeksas, $\text{mg O}_2/\text{l}$	6,02	1,20	80
Bendroji geležis, $\mu\text{g/l}$	5652	111	98
Amonis, mg/l	1,66	0,01	99
Manganas, $\mu\text{g/l}$	252	33	94
Spalva, mgPt/l	34	7	79

3.5 lentelė. Vandens kokybės rodikliai prieš ir po valymo (naudojant kvarcinį smėlį su oksiduojančiomis bakterijomis) (II)

Table 3.5. Water quality data before and after treatment (using quartz sand with oxidizing bacteria) (II)

Vandens kokybės rodiklis, jo vienetai	Vandens kokybė prieš vandens ruošimo įrenginius	Vandens kokybė po vandens ruošimo įrenginių	Išvalymo efektyvumas, %
Permanganato indeksas, mg O ₂ /l	6,02	1,20	80
Bendroji geležis, µg/l	5803	123	98
Amonis, mg/l	1,78	0,01	99
Manganas, µg/l	270	28	90
Spalva, mgPt/l	34	7	79

Iš 3.4 ir 3.5 lentelėse pateiktų duomenų matoma, kad vandens ruošimo įrenginiai efektyviai šalina visus šalintinus junginius. Organinių junginių ir vandens spalvos sumažinimo efektyvumas yra apie 80 %, o kitus junginius pašalina virš 90 % efektyvumu.

3.6 lentelėje pateiktas Nidos vandenvietėje veikiančių ir siūlomų vandens ruošimo įrenginių efektyvumo palyginimas.

3.6 lentelė. Veikiančių ir naujų vandens ruošimo įrenginių efektyvumo palyginimas

Table 3.6. Efficiency of existing and new water treatment plants

Vandens kokybės rodiklis, jo vienetai	Išvalymo efektyvumas, %		
	Nidos esami vandens ruošimo įrenginiai	Nauji įrenginiai (I)	Nauji įrenginiai (II)
Permanganato indeksas, mg O ₂ /l	55	80	80
Bendroji geležis, µg/l	99	98	98
Amonis, mg/l	16	99	99
Manganas, µg/l	77	94	90
Spalva, mgPt/l	78	79	79

Iš pateiktų duomenų matoma, panašiu efektyvumu pašalinama tik bendroji geležis ir sumažinamas vandens spalvos intensyvumas. Organinių junginių pašalinimo efektyvumas mažesnis ir siekia tik 55 %. Amonio jonų šalinimo efektyvumas mažas lyginant su naujais geriamojo vandens ruošimo įrenginiais.

Naujos vandens ruošimo technologijos yra paprastesnės, jose naudojama mažiau įrenginių ir prietaisų, taip pat naudojama mažiau cheminių reagentų. Esamos ir siūlomos vandens ruošimo technologijų palyginimas pateiktas 3.7 lentelėje.

3.7 lentelė. Vandens ruošimo technologijų palyginimas**Table. 3.7.** Comparison of water treatment technologies

Esama vandens ruošimo technologija Nidoje			Siūloma vandens ruošimo technologija		
Įrenginys	Procesas	Naudojami reagentai	Įrenginys	Procesas	Naudojami reagentai
H ₂ O ₂ talpa ir dozatorius	H ₂ S, Fe ir Mn oksidavimas	H ₂ O ₂ – 0,1 l/m ³	–	–	–
HCl talpa ir dozatorius	H ₂ S šalinimo sąlygų gerinimas	HCl – 0,1 l/m ³	–	–	–
Aeratorius	H ₂ S šalinimas	–	Aeratorius	H ₂ S ir Fe oksidavimas	–
NaOH talpa ir dozatorius	Fe ir Mn šalinimo sąlygų gerinimas	NaOH – 0,02 l/m ³	Koagulianto talpa ir dozatorius	Koaguliacija	PAC18 – 0,055 l/m ³
–	–	–	Reakcijos kamera	Koaguliacija	–
Smėlio filtras	Fe ir Mn šalinimas	–	Smėlio filtras	Fe ir organinių junginių šalinimas bei spalvos mažinimas	–
–	–	–	Aeratorius ir kompresorius	Vandens prisotinimas deguonimi	–
NH ₄ šalinimo įrenginys	NH ₄ šalinimas	–	Ceolito ar smėlio su oksiduojančiomis bakterijomis filtras	Fe, NH ₄ ir Mn šalinimas	–
Koagulianto talpa ir dozatorius	Organinių junginių šalinimas bei spalvos mažinimas	PAC18 – 0,1 l/m ³	–	–	–

3.7 lentelės tęsinys. Vandens ruošimo technologijų palyginimas**Table. 3.7. continue** Comparison of water treatment technologies

HCl talpa ir dozatorius	Organinių junginių šalinimo bei spalvos mažinimo sąlygų gerinimas	HCl – 0,1 l/m ³	–	–	–
Buferinė talpa	Koaguliacija	–	–	–	–
Membraninis filtras	Organinių junginių šalinimas bei spalvos mažinimas	–	Smėlio su oksiduojančiomis bakterijomis filtras	Fe, NH ₄ ir Mn junginių, šalinimas	–

Iš pateiktos lentelės matoma, kad esami Nidos vandens ruošimo įrenginiai susideda iš daugiau įrenginių, prietaisų ir papildomos įrangos, bei joje naudojami keturių rūšių cheminiai reagentai, tuo tarpu siūlomuose vandens ruošimo įrenginiuose naudojama mažiau įrenginių ir tik vienas cheminis reagentas. 3.8 lentelėje pateikta, kiek vandens per metus paruošiama Nidos vandenvietės vandens ruošimo įrenginiuose, kiek sunaudojama cheminių reagentų ir kiek būtų sunaudojama cheminių reagentų, jei būtų naudojami pasiūlyti įrenginiai.

3.8 lentelė. Esamų ir siūlomų vandens ruošimo įrenginių reagentų sunaudojimo palyginimas**Table. 3.8.** Comparison of reagent consumption for existing and proposed water treatment plants

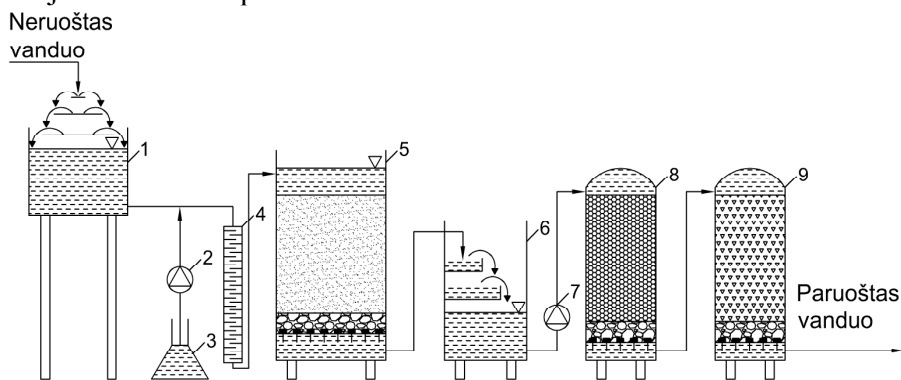
Vandens kiekis, paruoštas Nidos vandenvietėje per metus, m ³	Cheminių reagentų kiekis sunaudojamas 1 m ³ vandens Nidos vandens ruošimo įrenginiuose, l	Cheminių reagentų kiekis sunaudojamas per metus Nidos vandens ruošimo įrenginiuose, l	Cheminių reagentų kiekis sunaudojamas 1 m ³ vandens naujuose vandens ruošimo įrenginiuose, l	Cheminių reagentų kiekis sunaudojamas per metus naujuose vandens ruošimo įrenginiuose, l
168 450	0,1 (H ₂ O ₂)	16 845	0,055 (PAC18)	9 264
	0,2 (HCl)	33 690		
	0,02 (NaOH)	3 369		
	0,1 (PAC18)	16 845		
Iš viso	0,42	70 749	0,055	9 264

Iš 3.8 lentelėje pateiktų duomenų matoma, kad naujose įrenginiuose reagentų per metus būtų sunaudojama 7 kartus mažiau. Todėl norint sumažinti eksploatacines išlaidas, cheminių reagentų kiekį ir pasiekti reikiamą šalintinių analizių koncentraciją, rekomenduojama naudoti naujus vandens ruošimo įrenginius.

Naujai pasiūlytos geriamojo vandens ruošimo technologijos, šalinančios organinius junginius, geležies junginius, amonio jonus ir mangano junginius iš požeminio vandens, gali būti pritaikomos ne tik Nidos vandenvietėje, bet ir kitose III grupės (atvirose) Lietuvos ir užsienio valstybių vandenvietėse, kurių požeminiame vandenyje leistinas geriamojo vandens higienos normas viršija amonio jonai, geležies, mangano ir organinių junginių koncentracijos.

Tyrimuose naudojamos dvi vandens ruošimo technologijos. Jose antrame filtre naudojami du skirtingi filtravimo užpildai: Pirmoje – ceolitas, o antroje – kvarcinis smėlis su oksiduojančiomis bakterijomis. Kvarcinio smėlio su oksiduojančiomis bakterijomis filtravimo užpildas gali būti naudojamas tada, kai amonio koncentracija yra iki 2 mg/l, o ceolito užpildas gali būti naudojamas, kai amonio koncentracija viršija 2 mg/l. Tačiau ceolito užpildą reikia regeneruoti natrio chlorido tirpalu.

Vandens ruošimo technologijoje pateiktoje 3.36 paveiksle antrame filtre naudojamas ceolito užpildas.



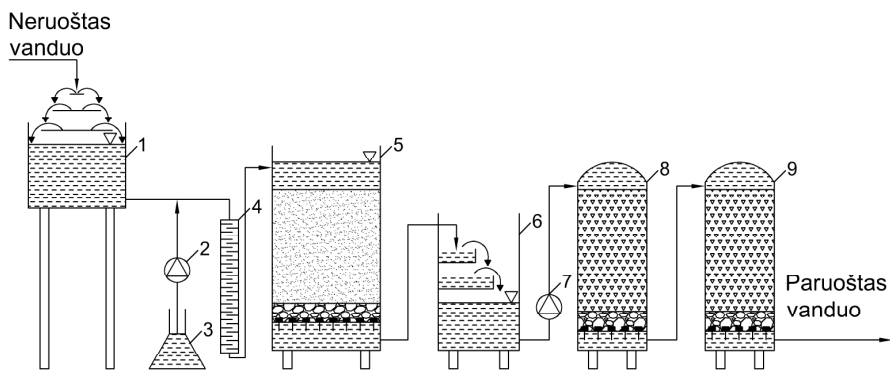
3.36 pav. Pirmoji siūloma vandens ruošimo technologija

(1 – atvirasis aeratorius; 2 – koagulianto dozatorius; 3 – koagulianto talpa; 4 – reakcijos kamera; 5 – pirmas atvirasis kvarcinio smėlio filtras; 6 – atvirasis aeratorius ir vandens rezervuaras; 7 – siurblys; 8 – antras uždarys slėginis ceolito filtras; 9 – trečias uždarys slėginis kvarcinio smėlio su oksiduojančiomis bakterijomis filtras)

Fig. 3.36. First proposed water treatment technology

(1 – open aeration; 2 – dosator of coagulant; 3 – tank of coagulant; 4 – reaction chamber; 5 – first open filtre of quartz sand; 6 – open aeration and reservoir; 7 – pump; 8 – second closed pressure filtre of zeolite; 9 – third closed pressure filtre of quartz sand with oxidizing bacteria)

3.37 paveiksle pateiktoje vandens ruošimo technologijoje antrame filtre naudojamas kvarcinis smėlis su oksiduojančiomis bakterijomis.



3.37 pav. Antroji siūloma vandens ruošimo technologija

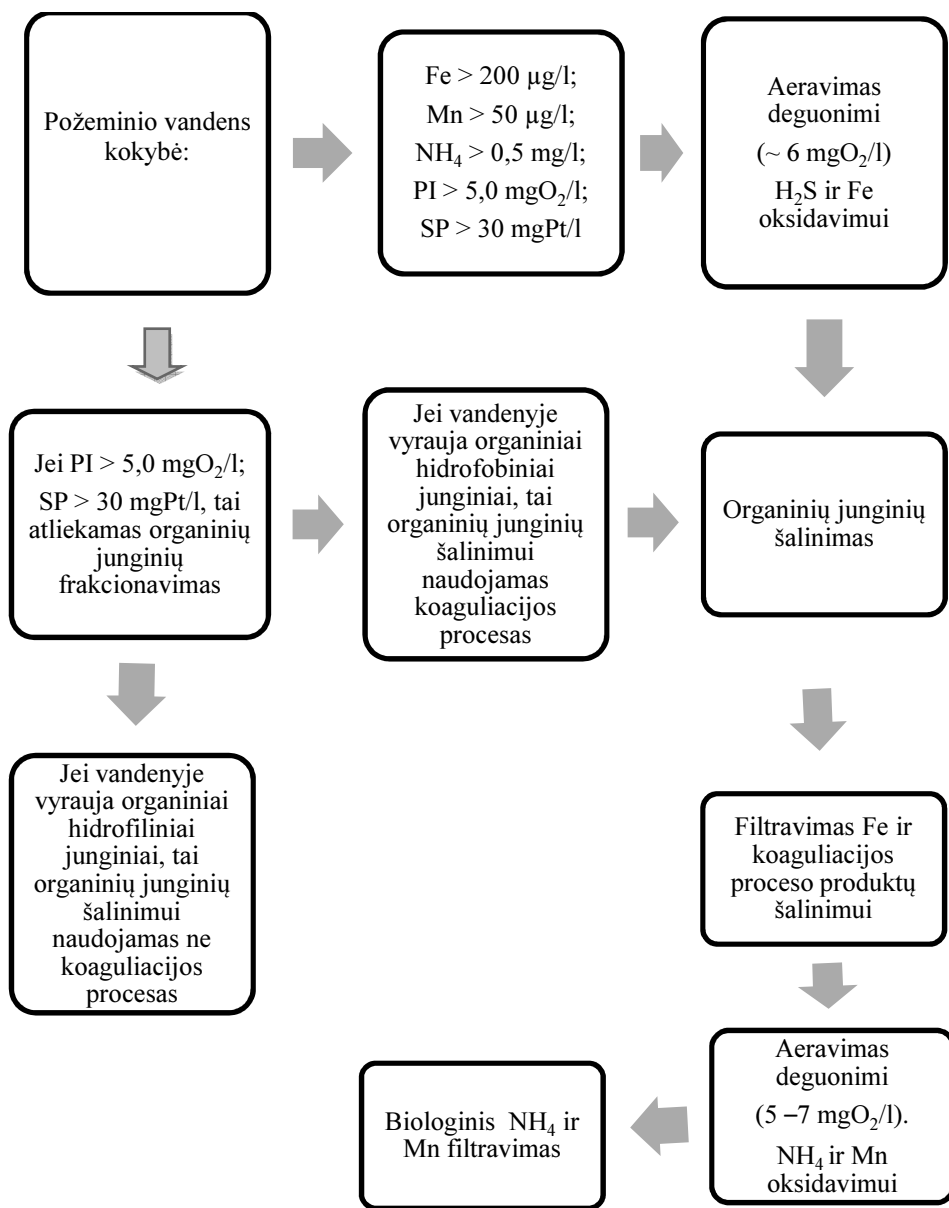
(1 – atvirasis aeratorius; 2 – koagulianto dozatorius; 3 – koagulianto talpa; 4 – reakcijos kamera; 5 – pirmas atvirasis kvarcinio smėlio filtras; 6 – atvirasis aeratorius ir vandens rezervuaras; 7 – siurblys; 8 – antras uždasis slėginis kvarcinio smėlio su oksiduojančiomis bakterijomis filtras; 9 – trečias uždasis slėginis kvarcinio smėlio su oksiduojančiomis bakterijomis filtras)

Fig. 3.37. Second proposed water treatment technology

(1 – open aeration; 2 – dosator of coagulant; 3 – tank of coagulant; 4 – reaction chamber; 5 – first open filtre of quartz sand; 6 – open aeration and reservoir; 7 – pump; 8 – second closed pressure filtre of quartz sand with oxidizing bacteria; 9 – third closed pressure filtre of quartz sand with oxidizing bacteria)

Siūlomose technologijose naudojamas tik vienas reagentas – koaguliantas. Bendras reagentų kiekis per metus sumažėtų 7 kartus. Siūlomose technologijose, vanduo būtų aeruojamas atvirame slenkstiniame aeratoriuje, toliau savitaka būtų tiekiamas į pirmąjį atvirą filtrą, prieš kurį būtų dozuojamas koaguliantas. Po pirmos pakopos vanduo dar kartą aeruojamas ir siurbliu tiekiamas į antrąjį ir trečiąjį slėginius filtrus. Iš kurių galėtų patekti į esamus švaraus vandens rezervuarus. Siūloma vandens ruošimo technologija yra paremta atliktais tyrimais, efektyviai išvalo požeminį vandenį, naudoja mažai reagentų, mažos elektros energijos sąnaudos, įrenginiai dirba stabili ir nereikalauja didelės priežiūros.

3.38 paveiksle pateikta schema, vaizduojanti, kada ir kaip turi būti pritaikomos siūlomos geriamojo vandens ruošimo technologijos.



3.38 pav. Vandens ruošimo technologijos taikymo schema
Fig. 3.38. Sketch for implementation water treatment technology

Schemoje pateikta, kokios kokybės požeminiam vandeniui taikomos naujosios geriamojo vandens ruošimo technologijos. Taip pat, kokius tyrimus

reikia atlikti prieš pradedant projektuoti vandens ruošimo technologiją. Schemoje pateikta, koku eiliškumu, turi būti vykdomas vandens ruošimo procesas.

3.7. Trečiojo skyriaus išvados

1. Eksperimentiškai atlikus kiekybinių organinių junginių nustatymo metodų palyginamąją analizę nustatyta, kad tarp visų netiesioginių organinių junginių kiekybinių parametrų yra stiprūs ryšiai. Stipriausias ryšys tarp bendrosios organinės anglies koncentracijos ir UV_{254} sugerties. Šios tiesinės priklausomybės koreliacijos koeficientas lygus 0,97.
2. Organinių junginių kiekybinių parametrų tarpusavio ryšių stiprumas išsidėsto tokia tvarka (nuo didžiausios koreliacijos koeficiento reikšmės iki mažiausios): bendrosios organinės anglies koncentracija ir UV_{254} sugertis (koreliacijos koeficientas lygus 0,97), permanganato indeksas ir UV_{254} sugertis (koreliacijos koeficientas lygus 0,94), vandens spalva ir permanganato indeksas (koreliacijos koeficientas lygus 0,92), vandens spalva ir bichromato skaičius (koreliacijos koeficientas lygus 0,88), vandens spalva ir bendrosios organinės anglies koncentracija (koreliacijos koeficientas lygus 0,87).
3. Atlikus III grupės (atvirųjų) ir II grupės (pusiau uždaryj) vandenviečių požeminio vandens mėginių frakcionavimą nustatyta, kad didžiausią organinių junginių dalį sudaro stipriai hidrofobinių rūgščių frakcija (Taujėnuose – 75 %, Nidoje – 69 %, Petronyse – 70 % ir Preiloje – 69 %). Koaguliacijos būdu efektyviausiai (63 %) šalinami stipriai hidrofobinių rūgščių frakcijos organiniai junginiai.
4. Atlikus vandens frakcionavimą ir nustačius geležies ir mangano koncentracijas visose organinių junginių frakcijose pastebėta, kad didžiausia tirpios divalentės geležies dalis kompleksinius junginius sudaro su stipriai hidrofobinėmis rūgštimis (Nidoje – 81 %, Prieloje – 86 %, Taujėnuose – 79 %, Petronyse – 89 %). Manganas nesudaro kompleksinių organinių junginių nei su viena organinių junginių frakcija.
5. Atlikus koaguliacijos proceso tyrimus laboratorinėmis sąlygomis nustatyta, kad šalinant geležies ir organinius junginius efektyviausias koaguliantas yra polialiuminio chloridas. Šis koaguliantas iki 13 %

efektyvesnis už aliuminio sulfatą ir iki 4 % efektyvesnis už geležies chloridą šalinant organinius junginius, iki 11 % efektyvesnis už aliuminio sulfatą ir iki 6 % efektyvesnis už geležies chloridą šalinant geležies junginius. Amonio jonai ir mangano junginiai koaguliacijos būdu nesišalina.

6. Koaguliacijos būdu šalinant geležies ir organinius junginius iš požeminio vandens, polialiuminio chlorido dozė, kai pH rodiklio reikšmė lygi 7,4 ir permanganato indeksas lygus 6 mgO₂/l, yra 5 mgAl/l. Kadangi naudojant šią dozę geležies ir organinių junginių koncentracijos neviršija leistinų higienos normų.
7. Atlikus tyrimus naudojant koagulantą ir filtruojant požeminį vandenį pro skirtingus filtravimo užpildus nustatyta, kad visi tirti filtravimo užpildai (Birm, ceolitas, kvarcinis smėlis su oksiduojančiomis bakterijomis ir kvarcinis smėlis) efektyviai (iki 99 %) šalina geležies junginius. Amonio jonus efektyviausiai šalina ceolito (iki 98 %) ir kvarcinio smėlio su oksiduojančiomis bakterijomis (iki 95 %) filtravimo užpildai. Mangano junginius efektyviausiai (iki 85 %) šalina kvarcinio smėlio su oksiduojančiomis bakterijomis užpildas.
8. Atlikus tyrimus gamybinėmis sąlygomis naudojant vandens ruošimo įrenginių stendą, nustatyta, kad geležies ir mangano junginių koncentracija, esant padidintoms organinių junginių koncentracijoms vandenyje, sumažinama iki leistinų higienos normų taikant koaguliacijos procesą, aeravimą ir trijų pakopų filtravimo sistemą.
9. Naudojant geriamojo vandens ruošimo įrenginių ruošimo stendą gamybinėmis sąlygomis nustatyta, kad amonio jonų koncentraciją efektyviai (iki 99 %) sumažina ceolito užpildas. Kvarcinio smėlio su oksiduojančiomis bakterijomis užpildas taip pat efektyviai pašalina amonio jonus, todėl esant mažesnėms kaip 2 mg/l amonio jonų koncentracijoms ceolito naudojimas nėra racionalus.
10. Organinių junginių koncentracija ir vandens spalvos intensyvumas vandens ruošimo įrenginiuose sumažėja po koaguliacijos proceso ir filtravimo pro pirmąjį kvarcinio smėlio filtrą.

Bendrosios išvados ir rekomendacijos

Bendrosios išvados

1. Taikant netiesioginius kiekybinius organinių junginių nustatymo metodus stipriausi ryšiai gauti tarp bendrosios organinės anglies koncentracijos ir UV_{254} sugerties (koreliacijos koeficientas lygus 0,97), tarp permanganato indekso ir UV_{254} sugerties (koreliacijos koeficientas lygus 0,94), bei tarp vandens spalvos ir permanganato indekso (koreliacijos koeficientas lygus 0,92). Nustatyta, kad UV_{254} sugerties ir spalvos nustatymo metodikas galima naudoti kaip alternatyvą kiekybiniam organinių junginių nustatymui požemiame vandenyje vietoj standartinių kiekybinių nustatymo metodų.
2. Atlikus atvirųjų ir pusiau uždarųjų Lietuvos vandenviečių požeminio vandens frakcionavimą nustatyta, kad didžiausią (~ 70 %) organinių junginių dalį vandenyje sudaro stipriai hidrofobinių rūgščių frakcija.
3. Geležies ir organinius junginius efektyviausiai šalina koaguliantas – polialiuminio chloridas. Šis koaguliantas iki 13 % efektyvesnis už aliuminio sulfatą ir iki 4 % efektyvesnis už geležies chloridą šalinant

organinius junginius. Analogiškai polialiuminio chloridas yra iki 11 % efektyvesnis už aliuminio sulfatą ir iki 6 % efektyvesnis už geležies chloridą šalinant geležies junginius.

4. Nustatyta, kad geležies junginių ir koaguliacijos produktų šalinimui iš vandens efektyviausiai tinka – kvarcinis smėlis, amonio jonų šalinimui – ceolitas (kai amonio jonų koncentracija > 2 mg/l) ir kvarcinis smėlis (kai amonio jonų koncentracija < 2 mg/l), mangano šalinimui – kvarcinis smėlis. Kvarcinis smėlis amonį ir manganą šalina efektyviai tik tada, kai susiformuoja reikalingas oksiduojančių mikroorganizmų kiekis.
5. Ištirta geriamojo vandens ruošimo technologija susidedanti iš trijų laipsnių filtravimo, atviros ir uždaros aeracijos, bei koaguliacijos, kompleksškai pašalina amonio jonus, geležies, mangano ir organinius junginius iš požeminio vandens iki Lietuvos higienos normų reikalavimų. Naudojant išbandytą technologiją sunaudojamų reagentų kiekis per metus sumažėtų 7 kartus lyginant su šiuo metu ruošimo įrenginiuose sunaudojamu reagentų kiekiu.

Rekomendacijos

1. Siekiant supaprastinti ir pagreitinti kiekybinį organinių junginių nustatymą požeminiame vandenyje, atliekant geriamojo vandens ruošimo įrenginių paleidimo-derinimo darbus ir eksploatacijos proceso efektyvumo vertinimą, siūloma naudoti UV₂₅₄ sugerties ir spalvos nustatymo metodus.
2. Projektuojant naujus organinių junginių šalinimo įrenginius, rekomenduojama atlikti vandens organinių junginių frakcionavimą. Nustačius organinių junginių frakcijas vandenyje, galima parinkti efektyviausią organinių junginių šalinimo metodą.
3. Kai amonio koncentracija vandenyje yra iki 2 mg/l, jo šalinimui rekomenduojama naudoti kvarcinio smėlio užpildą, kai amonio koncentracija yra virš 2 mg/l, tikslingiau būtų naudoti ceolito užpildą.
4. Paprastai atvirose ir kiek rečiau pusiau uždaroje vandenvietėse iš požeminio vandens reikia pašalinti keletą junginių. Jei požeminiame vandenyje leistinas higienos normas viršija geležies, mangano, organinių junginių ir amonio jonų koncentracijos, rekomenduojama naudoti darbe aprašytas vandens ruošimo technologijas.

Literatūra ir šaltiniai

Aiken, G. R.; McKnight, D. M.; Thorn, K. A.; Thurman, E.M. 1992. Isolation of hydrophilic organic acids from water using nonionic macroporous resins. *Organic Geochemistry* 18(4): 567–573

Akker, B.; Holmes, M.; Cromar, N.J.; Fallowfield, H.J. 2008. Application of high rate nitrifying trickling filters for potable water treatment. *Water Research* 42: 4514–4524

Akker, B.; Holmes, M.; Pearce, P. Cromar, N.J.; Fallowfield, H.J. 2010. Structure of nitrifying biofilms in a high-rate trickling filter designed for potable water pre-treatment. *Water Research* 45: 3489–3498

Anisova, R.; Brannvall, E.; Paliulis, D.; Jaskelevičius, B. 2004. Eksperimentiniai gamtinio ceolito panaudojimo sunkių metalų sorbcijai iš vandeninių tirpalų tyrimai ir analizė. *Journal of environmental engineering and landscape management* 12(2): 67–72

Archer, A. D.; Singer P. C. 2006. SUVA and NOM coagulation using the ICR database. *American Water Association Journal* 98(7): 110–123

Baigorri, R. A. M.; Fuentes, M.; Gonzales-Gaitano, G.; Garcia-Mina, J. M. 2007a. Simultaneous Presence of Diverse Molecular Patterns in Humic Substances in Solution. *J. Phys. Chem. B* 111: 10577–10582

Baigorri, R.; Garcia-Mina, J. M.; Gonzalez-Gaitano, G. 2007b. Supramolecular association induced by Fe(III) in low molecular weight sodium polyacrylate. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 292(2007): 212–216

- Baigorry, R.; Zamarreno, A. M.; Fuentes, M.; Gonzales-Gaitano, G.; Garcia-Mina, J. M.; Almanderos, G.; Gonzales-Vila, F. J. 2008. Multivariate Statistical Analysis of Mass Spectra as a Tool for the Classification of the Main Humic Substances According to Their Structural and Conformational Features. *J. Agric. Food Chem.* 56: 5480–5487
- Barber, L. B.; Leenheer, J. A.; Noyes, T. I.; Styles, E. A. 2001. Nature and transformation of dissolved organic matter in treatment wetlands. *Environmental Science & Technology* 35: 4805–4816
- Beckett, R.; Le, N. P. 1990. The role of organic matter and ionic composition in determining the surface of suspended particle in natural water. *Colloids and Surfaces* 4: 35–49
- Bolto, B.; Abbt-Braum, G.; Dixon, D.; Eldridge, R.; Frimmel, F.; Hesse, S.; King, S.; Toifl, M. 1999. Experimental evaluation of cationic polyelectrolytes for removing natural organic matter from water. *Water Science and Technology* 40(9): 71–79
- Bosatta, E.; Agren, G. I. 1995. Theoretical analyses of interaction between inorganic nitrogen and soil organic matter. *European Journal of Soil Science* 46: 109–114
- Bowman, R. S.; Sullivan, E. J.; Li, Z. 2000. Uptake of cations, anions and non polar organic molecules by surfactant modified clinoptilolite rich tuff. In: *Collela CM and Mumpton FA (eds.) Natural Zeolites for the Third Millenium*, A. De Frede Editore, Naples, Italy.
- Burge, W. D.; Broadbent, F. E. 1961. Fixation of ammonia by organic soils. *Soil Science Society* 25: 199–204
- Calace, N.; Liberatori, A.; Petronio, B. M.; Pietroletti, M. 2001. Organic matters. *Environmental Pollution* 113(2001): 33
- Cesiulis, H. 2010. *Dvigubasis elektrinis sluoksnis ir koloidinių sistemų stabilumas bei koaguliacija*. Metodinė priemonė. Vilnius: 37 p.
- Ching, A. W.; Tanaka, S. T.; Elemilechi, M. 1994. Dynamics Of Coagulation Of Kaolin Particles With Ferric Chloride. *Water Research* 28(3): 559–569
- Christl, I.; Knicker, H.; Kogel, I. K.; Kretzschmar, R. 2000. Chemical heterogeneity of humic substances: characterization of size fractions obtained by hollow-fibre ultrafiltration. *European Journal of Soil Science* 51:617–625
- Chow, Ch. W. K.; Farbis, R.; Drikas, M. 2004. A rapid fractionation technique to characterise natural organic matter for the optimisation or water treatment processes. *Journal of WaterSupply: Research and Technology – Aqua* 53(2): 85–92
- Chow, A. T.; Guo, F. M.; Gao, S. D.; Breuer, R.; Dahlgren, R. A. 2005. Filter pore size selection for characterizing dissolved organic carbon and trihalomethane precursors from soils. *Water Research* 39(7): 1255–1264
- Croue, J. P.; Martin, B.; Deguin, A.; Legube, B. 1994. Isolation and characterisation of dissolved hydrophobic and hidrophilic organic substances of a reservoir water. In: *Natural Organic Matter in Drinking Water*. American Water Works Association, Denver, p. 73.

Croue, J. P. 1999. Isolation, fractionation characterisation and reactive properties of natural organic matters. In *Proceedings of AWWA 18th Federal Conference*; Adelaide, Australia, 12-14 April, 1999.

Černiauskas, V.; Murauskas, G. 2000. *Statistika I ir jos taikymai*. Vilnius. 239 p.

Černiauskas, V.; Murauskas, G. 2002. *Statistika II ir jos taikymai*. Vilnius. 239 p.

Diliūnas, J.; Jurevičius, A. 1998. *Geležis Lietuvos gėlame požeminiame vandenyje*. Vilnius: LGT. 76 p.

Diliūnas J.; Jurevičius A.; Kaminskas M. 2002. *Manganas Lietuvos gėlame požeminiame vandenyje*. Vilnius, LGT: 73 p.

Diliūnas, J.; Jurevičius, A.; Zuzevičius, A. 2006. Formation of iron compounds in the Quaternary groundwater of Lithuania. *Geologija* 55: 66–73

Dong, L. H.; Yuan, H. L. 2009. Nitrogen intercorporation into lignite humic acids during microbial degradation. *Geomicrobiology Journal* 26:484–490

Donisa, C.; Mocanu, R.; Steinnes, E. 2003. Distribution of some major and minor elements between fulvic and humic acid fractions in natural soils. *Geoderma* 111:75–84

Duan, J. and J. Gregory. 2003. Coagulation by hydrolyzing metal salts. *Advances in Colloid and Interface Science* 100: 475–502

Edzwald J. K.; Tobiason J. E. 1999. Enhanced coagulation: us requirements and a broader view. *Water Science and Technology* 40(9): 63–70

Eikebrokk, B. 1999. Coagulation-direct filtration of soft, low alkalinity humic waters. *Water Science and Technology: Water Supply* 40(9): 55–62

Eikebrook, B.; Saltnes, T. 2001. Removal of natural organic matter (NOM) using different coagulant and lightweight expanded clay aggregate filters. *Water Science and Technology: Water Supply* 1(2): 131–140

Exall, K. N.; van Loon, G. W. 2003. Effects of raw water conditions on solute-state aluminium speciation during coagulation dilution. *Water research* 37(2003): 3341–3350

Fabris, R.; Chow, Ch. W. K.; Drikas, M.; Eikebrokk, B. 2008. Comparison of NOM character in selected Australian and Norwegian drinking waters. *Water research* 42(2008): 4188–4196

Fajtl, J.; Kabrna, M.; Tichy, R.; Ledvina, R. 2002. Environmental risks associated with aeration of a freshwater sediment exposed to mine drainage water. *Environmental Geology* 41(5): 563–566

Fuentes, M.; Baigorri, R.; A. M.; Gonzales-Gaitano, G.; Garcia-Mina, J. M. 2007. The complementary use of ¹H NMR, ¹³C NMR, FTIR and size exclusion chromatography to investigate the principal structural changes associated with composting of organic materials with diverse origin. *Organic Geochemistry* 38(2007): 2012–2023

Ghosh, D.; Solanki, H.; Purkait, M. K. 2008. Removal of Fe(II) from tap water by electrocoagulation technique. *Journal of Hazardous Materials* 155: 135–143

- Gražulevičienė, R.; Balčius, G. 2009. Assessment of Iron and Manganese Concentration Changes in Kaunas City Drinking Water Distribution System. *Aplinkos tyrimai, inžinerija ir vadyba* 4(50): 37–43
- Gregor, J. E.; Nokes, C. J.; Fenton, E. 1997. Optimising natural organic matter removal from low turbidity waters by controlled pH adjustment of aluminium coagulant. *Water research* 31(12): 2949–2958
- Gujer, W. 2010. Nitrification and me – A subjective review. *Water research* 44:1–19
- Hanbay, D.; Baylar, A.; Batan, M. 2009. Prediction of aeration efficiency on stepped cascades by using least square support vector machines. *Expert Systems with Applications* 36(3): 4248–4252
- Henderson, R.; Sharp, E.; Jarvis, P.; Parsons, S.; Jefferson, B. 2006. Identifying the linkage between particle characteristics and understanding coagulation performance. *Water Science and Technology: Water Supply* 6(1): 31–38
- Her, N.; Amy, G.; Foss, D.; Cho, J. 2002. Variations of molecular weight estimation by HP-size exclusion chromatography with UVA versus online DOC detection. *Environmental Science & Technology*. 36(15): 3393–3399
- Ho, L.; Meyn, T.; Keegan, A.; Hoefel, D.; Brookes, J.; Saint, Ch. P.; Newcombe, G. 2006. Bacterial degradation of microcystin toxins within a biologically active sand filter. *Water reaserch* 40(4): 768–774.
- Inglezakis, V. 2005. The concept of “capacity” in zeolite ion exchange systems. *Journal of Colloid and Interface Science* 281: 68–79
- Yang, X.; Shang, C.; Lee, W. 2008. Correlations between organic matter properties and DBPformation during chloramination. *Water Research* 42(8-9): 2329–2339
- Yang, R.; Van der Berg, C. M. G. 2009. Metal complexation substances in seawater. *Environmental Science & Technology* 43: 7192–7197
- Janhom, T.; Musikavong, C.; Wattanachira, S.; Furumai, H. 2005. Reactivity and sensitivity of DOM fractions to form THMs in raw water supply and in treated industrial estate. (*Paper presented at the 3rd 496 Environ Monit Assess.* (2007)134: 489–497
- Jobin, R.; Ghosh, M. M. 1972. Effect of buffer intensity and organic matter on the oxygenation of ferrous iron. *Journal AWWA*. 64(9): 590–595
- Juodkazis, V.; Arustienė, J.; Klimas, A.; Marcinoni, s A. 2003. *Organic matter in fresh groundwater of Lithuania*. Vilnius university publishing house. 231 p.
- Johnson P. N.; Amirtharajah A. 1983. Ferric Chloride and Alum as Single and Dual Coagualants. *Jour. AWWA* 75(5): 232–240
- Kabsch-Korbutowicz, M. 2005. Effect of Al coagulant type on natural organic matter removal efficiency in coagulation/ultrafiltration process. *Desalination* 185: 327–333
- Karanfil, T.; Erdogan, I.; Schlautman, M. A. 2003. Selecting filter membranes for measuring DOC and UV254. *Journal of the American Water Works Association* 95(3): 86–100

Klimas, A. 2006. *Vandens kokybė Lietuvos vandenvietėse. Pokyčių studija*. Vilnius. 487 p.

Konieczny, K.; Modzek, M.; Kopec, A.; Szczepanek, A. 2007. Coagulation – Submerged Membrane System for NOM Removal from Water. *Polish Journal of Environmental Studies* 16(4): 563–569

Knocke, W. R.; Conley, L. A.; Benschoten, J. E. 1992. Impact of dissolved organic carbon on the removal of iron during water treatment. *Water research* 26(11): 1515–1522

Koopal, L. K.; Reimsdijk, W. H.; Kinniburgh, D. G. 2001. Humic matter and contaminants. General aspects and modeling metal ion binding. *Pure and Applied Chemistry* 73(12): 2005–2016

Korshin, G.; Chow, Ch. W. K.; Fabris, R.; Drikas, M. 2009. Absorbance spectroscopy based examination of effects of coagulation on the reactivity of fractions of natural organic matter with varying apparent molecular weights. *Water research* 43(2009): 1541–1548

Крайнов, С. П.; Соболев В. И.; Соломин Г. А. 2001. Железосодержащие подземные воды России, Геохимические проблемы их обезжелезывания. *Разведка и охрана недр* 5(2001): 14–20

Krasner, S. W.; Weinberg, H. S.; Richardson, S. D.; Pastor, S. J.; Chinn, R.; Scilimenti, M. J.; Onstad, G. D.; Thruston, A. D. 2006. Occurrence of a new generation of disinfection byproducts. *Environmental Science & Technology* 40(23): 7175–7185

Lee, J. D.; Lee, S. H.; Jo, M. H., Park, P. K.; Kwank, J. W. 2000. Effect of coagulation condition on membrane filtration characteristics in coagulation-mikrofiltration process for water treatment. *Environmental Science & Technology* 34(17): 3780–3788

Lee, W.; Westerhoff, P. 2009. Formation of organic chloramines during water disinfection – chlorination versus chloramination. *Water research* 43(2009): 2233–2239

Lee, S. M.; Tiwari, D.; Choi, K. M.; Yang, J. K.; Chang, Y. Y.; Lee, H. D. 2009. Removal of Mn(II) from aqueous solutions using manganese-coated sand samples *J. Chem. Eng. Data* 54: 1823–1828

Leenheer, J. A. 1981. Comprehensive approach to preparative isolation and fractionation of dissolved organic carbon from natural waters and wastewaters. *Environmental Science & Technology* 15(5): 578–587

Leenheer, J. A. 2004. Comprehensive assessment of precursors, diagenesis, and reactivity to water treatment of dissolved and colloidal organic matter. *Water Science and Technology: Water Supply* 4(4): 1–9

Leeuwen, J.; Page, D.; Spark, K.; Fabris, R.; Sledz, L. 2004. Pyrolysis and thermochemolysis products from organics recalcitrant to removal by alum, in two drinking water. In *Proceedings NOM Research: Innovations and Applications for Drinking Water Treatment*; Victor Harbor, Australia, March 2–5, 2004

Marhaba, T. F.; Van, D.; Lippincott, R. L. 2000. Changes in NOM fractions through treatment: a comparison of ozonation and chlorination. *Ozone Science Engineering* 22: 249–266

Marjani, A.; Nazari, A.; Seyyed, M. 2009. Alteration of Iron Level in Drinking Water by Aeration in Gonbad Kavoods (North East of Iran). *American Journal of Biochemistry and Biotechnology* 5(2): 94–97

Mažeikiene, A.; Valentukeviciene, M.; Rimeika, M.; Matuzevicius, A.B.; Dauknys, R. 2008. Removal of nitrates and ammonium ions from water using natural sorbent zeolite (clinoptilolite). *Journal of Environmental Engineering* 16(3): 38–44

Mažeikiene, A.; Valentukevičiene, M.; Jankauskas, J. 2010. Laboratory study of ammonium ion removal by using zeolite (clinoptilolite) to treat drinking water, *Journal of Environmental Engineering* 18(1): 54–61

Meyn, T.; Leiknes, T. 2010. Comparison of optional process configurations and operating conditions for ceramic membrane MF coupled with coagulation/floculation pre-treatment for the removal of NOM in drinking water production. *Journal of Water Supply: Research and Technology – Aqua* 59(2-3): 81–91

Meyn, T.; Altmann, J.; Leiknes, T. 2011. Direct surface water treatment with coagulation/ceramic microfiltration – minimisation of flocculation pre-treatment. *Desalination* 58(7): 2270–2281

Mouchet, P. 1992. From conventional to biological removal of iron and manganese in France. *Journal of the American Water Works Association* 84(4): 158–167

Munter, R.; Ojeaste, H.; Sutt, J. 2005. Complexed iron removal from groundwater. *Journal of Environmental Engineering*. 7(1): 1014–1020

Munter, R.; Overbeck, P.; Sutt, J. 2008. Which is the best oxidant for complexed iron removal from groundwater: The Kogalym case. *Ozone: Science and Engineering* 30: 73–80

Musikavong, C.; Wattanachira, S.; Marhaba, T.F.; Pavasant, P. 2005. Reduction of organic matter and trihalomethane formation potential in reclaimed water from treated industrial estate wastewater. *Journal of Hazardous Material B127*: 48–57

Musikavong, C.; Wattanachira, S. 2007. Reduction of dissolved organic matter in terms of DOC, UV-254, SUVA and THMFP in industrial estate wastewater treated by stabilization ponds. *Environmental Monitoring and Assessment* (2007) 134: 489–497

Nystrom, M.; Ruohomaki, K; Kaipia, L. 1996. Humic acid as a fouling agent in filtration. *Desalination* 106: 79–87

Obaid ur Rehman, S.; Beg, S. A. 1990. Ammonia removal by air stripping from origin to present state of technology. *Journal of Environmental Science and Health* 25(4): 343–365

Odegaard, H.; Osterhus, S.; Melin, E.; Eikebrokk, B. 2010. NOM removal technologies – Norwegian experiences. *Drink Water Engineering and Science* 3(2010): 1–9

O'Melia, C. R.; Becker, W. C.; Au, K. K. 1999. Removal of humic acid substances by coagulation. *Water Science and Technology* 40(9): 47–55

Pena-Mendez, E. M.; Havel, J.; Patočka, J. 2005. Humic substances compounds of still unknown structure: applications in agriculture, industry, environment, and biomedicine. *Journal of applied biomedicine* 3: 13–24

Perišić, M. 2006 08 16. *Method of treatment of water containing humic matter for the production of drinking water with enhanced coagulation stage using inorganics polymers of Al and activated SiO₂*. Int. Cl: C02F1/52. European patent, EP12946442B1

Pernitsky, D. J.; Edzwald, J. K. 2003. Solubility of polyaluminum coagulants. *Journal of WaterSupply: Research and Technology – Aqua* 52(6): 395–406

Pernitsky, D. J.; Edzwald, J. K. 2006. Selection of alum and polyaluminum coagulants: principle and applications. *Journal of WaterSupply: Research and Technology – Aqua* 55(2): 121–141

Potgieter, J. H.; McCrindle, R. I.; Sihlali, Z.; Schwarzer, R.; Basson, N. 2005. Removal of iron and manganese from water with a high organic carbon loading. Part 1: The effect of various coagulants. *Water, air and soil pollution* 162(4): 49–59

Pullin, M. J.; Cabaniss, S. E. 2003. The effects of pH, ionic strength, and iron-fulvic acid interactions on the kinetics of non-photochemical iron transformations. I. Iron(II) oxidation and iron(III) colloid formation. *Geochemica et Cosmochimica Acta* 67(21): 4067–4077

Qin, J. J.; Oo, M.H.; Kekre, K. A.; Knops, F.; Miller, P. 2006. Impact of coagulation pH on enhanced removal of natural organic matter in treatment of reservoir water. *Separation and Purification Technology* 49: 295–298

Rahman, M. A.; Hasan, M. A.; Rahim, A.; Shafiqul Alam, A. M. 2010. Characterization of humic acid from the river bottom sediments of Burigonga: Complexation studies of metals with humic acid. *Pakistan Journal of Analytical and Environmental Chemistry* 11(1): 42–52

Ranck, M. J.; Bowman, R. S.; Weeber, J. L.; Katz, L. E. and Sullivan, E. J. 2005. Btex removal from produced water using surfactant modified zeolite. *J. Environ. Eng.* 131(3): 434–442

Rat'ko, A. I.; Ivanets, A. I. and Azarov, S. M. 2010. Filtration Treatment of Water with the Use of Multilayered Porous Silicate Ceramics. *Russian Journal of Applied Chemistry* 83(2): 204–207

Ratnaweera, H.; Gjessing, E.; Oug, E. 1999. Influence of physical-chemical characteristics of natural organic matter (NOM) on coagulation properties: an analysis of eight Norwegian water sources. *Water Science and Technology: Water Supply* 40(4–5): 89–95

Richardson, S. D.; Thruston, J.; A. D.; Rav-Acha, C.; Groisman, L.; Popilevsky, I.; Juraev, O.; Glezer, V.; McKague, A. B.; Plewa, M. J.; Wagner, E. D. 2003. Tribromopyrrole, brominated acids, and other disinfection byproducts produced by

disinfection of drinking water rich in bromide. *Environmental Science & Technology* 37(17): 3782–3793

Sakalauskas, A.; Valentukevičienė, M. 2003. Investigation into the influence of natural powdered zeolite on drinking water treatment at Druskininkai Waterworks III. *Environmental Engineering and Landscape Management* 11(4): 169–177

Sakalauskas, A.; Šulga, V.; Jankauskas, J. 2007. *Vandentieka. Vandens ruošimas*. Vilnius: Technika. 575 p.

Salickaitė-Bunikiene, L.; Bunikis, A. 2006. *Hidrochemijos praktikumas*. Vilnius: Vilniaus universiteto leidykla. 170 p.

Sharp, E.; Parsons, S. A.; Jefferson, B. 2006. The impact of seasonal variation in DOC arising from a moorland peat catchment on coagulation with iron and aluminium salts. *Environmental Pollution* 140(3): 436–443

Soh, Y. C.; Roddick, F.; Leeuwen, J. 2008. The impact of alum coagulation on the character, biodegradability and disinfection by-product formation potential of reservoir natural organic matter (NOM) fractions. *Water Science and Technology – WST* 58(6): 1173–1179

Sprinsky, M.; Lebedynets, M.; Terzyk, A. P.; Kowalczyk, P.; Namiesnik, J.; Buszewsky, B. 2005. Ammonium sorption from aqueous solutions by the natural zeolite Transcarpathian Clinoptilolite studied under dynamic conditions. *Journal of Colloid and Interface Science* 284: 408–415

Steffen, K. T.; Hatakka, A.; Hofrichter, M. 2002. Degradation of Humic Acids by the Litter-Decomposing Basidiomycete *Collybia dryophila*. *Applied and Environmental Microbiology* 68(7): 3442–3448

Sung, S. S.; Lee, D. J.; Huang, Ch. 2005. Steady-state humic-acid-containing blanket in upflow suspended bed. *Water research* 39(5): 831–838

Štembal, T.; Markić, M.; Ribičić, N.; Briški, F.; Sipos, L. 2005. Removal of ammonia, iron and manganese from groundwaters of northern Croatia – pilot plant studies. *Process Biochemistry* 40: 327–335

Tekerlekopoulou, A. G.; Vayenas, D. V. 2007. Ammonia, iron and manganese removal from potable water using trickling filters. *Desalination* 210: 225–235

Tekerlekopoulou, A. G.; Vayenas, D. V. 2008. Simultaneous biological removal of ammonia, iron and manganese from potable water using trickling filter. *Biochemical Engineering Journal*. 29: 215–220

Theis, T. L.; Singer, P. C. 1974. Complexation of iron (III) by organic matter and its effect on iron (III) oxygenation. *Environmental Science and Technology* 8(6): 569–573

Thorn, K. A.; Mikita, M. A. 1992. Ammonia fixation by humic substances: a nitrogen-15 and carbon-13 NMR study. *Science of total Environment* 113: 67–87

Valentukevičienė, M.; Jankauskas, J. 2002. Natūraliųjų adsorbentų ceolitų ir aktyvintų anglių miltelių adsorbentinių savybių lyginamasis tyrimas. *Aplinkos inžinerija [Environmental engineering]*, Vilnius: Technika, 9(4): 217–222

Valentukevičienė, M.; Rimeika, M. 2004. Quality improvement of potable water in the Baltic Sea coastal area. *Annals of Warsaw Agriculture University (SGGW), Land Reclamation* 35: 99–106

Veressinina, Y.; Trapido, M.; Ahelik, V.; Munter, R. 2000. Catalytic Filtration for the Improvement Drinking Water Quality. *Proc. Estonian Acad. Sci. Chem.* 49(3): 168–179

Wielen, P. W. J. J.; Voost, S.; Kooij, D. 2009. Ammonia-oxidizing bacteria and archaea in groundwater treatment and drinking water distribution systems. *Applied and Environmental Microbiology* 75(14): 4687–4695

Wong, S.; Hanna, J. V.; King, S.; Carroll, T. J.; Eldridge, R. J.; Dixon, D. R.; Bolto, B. A.; Hesse, S.; Abbt-Braun, G.; Frimmel, F. H. 2002. Fractionation of natural organic matter in drinking water and characterization by C-13 cross-polarization magic-angle spinning NMR spectroscopy and size exclusion chromatography. *Environmental Science & Technology* 36(16): 3497–3503

Autoriaus publikacijų disertacijos tema sąrašas

Straipsniai recenzuojamuose mokslo žurnaluose

Albrektienė, R.; Rimeika, M.; Jurkienė, A. 2013. Analysis of coagulation processes for the groundwater treatment. *SSP - Journal of Civil Engineering*. 8(1): 51–58. ISSN 1336-9024. (INSPEC, EBSCO)

Albrektienė, R.; Rimeika, M.; Zalieckienė, E.; Saulys, V.; Zagorskis, A. 2012. Determination of organic matter by UV absorption in the ground water. *Journal of Environmental Engineering and Landscape Management* 20(2): 163–167. ISSN 1648-6897 (print), ISSN 1822-4199 (online) (ISI Web of Science). IF=1,958 (2011)

Valentukeviciene, M.; Albrektiene, R. 2012. Nitrogens compounds removal by membrane filtration in water treatment plant for small communities: full-scale start-up. *Water practice & Technology* 7(1): 1–9 ISSN 0273-12. (ISI Web of Science)

Albrektienė, R.; Rimeika, M.; Jankauskas, J. 2011. Geležies organinių kompleksinių junginių šalinimas iš požeminio vandens naudojant koaguliantus. *Vandens ūkio inžinerija*. 38(58): 69–74. ISSN 1392-2335 (CAD International)

Albrektienė R.; Rimeika M. 2011. Organinių junginių ir spalvos šalinimo iš požeminio vandens efektyvumas naudojant koagulantus. *Mokslas – Lietuvos ateitis. Aplinkos apsaugos inžinerija*. 3(5): 5–8. ISSN 2029-2341 (Index Copernicus)

Albrektienė R.; Rimeika M. 2010. Organinių medžiagų ir spalvos nustatymo metodai vandenyje. *Mokslas – Lietuvos ateitis. Aplinkos apsaugos inžinerija*. 2 (5): 5–8. ISSN 2029-2341 (Index Copernicus).

Straipsniai kituose leidiniuose

Albrektienė, A.; Rimeika, M.; Jurkienė, A. 2012. Research of coagulation process under different conditions. *IX International scientific conference of faculty of civil engineering and IV International PhD conference young scientist 2012 (May 23–25, 2012 Košice, Slovakia)*. 1–6. ISBN 9788055309040

Albrektienė, R.; Rimeika, M.; Jurkienė, A. 2012. Research of filtre media influent of water quality. *Proceeding of the 8th International conference on natural sciences technologies for waste and wastewater treatment, remediation of contaminated sites and emissions related to climate and economic effects “Kalmar ECO-TECH'12” (November 26–28, 2012 Kalmar, Sweden)*: 412–420

Baranovskaite, A.; Albrektienė, R. 2011. Present state of water treatment methods applied in Lithuanian wellfields. *The 8'th International youth science environmental forum of Baltic region countries “ECOBALTICA” (September 29–October 1, 2011 Sankt Peterburg, Russia)*: 44–53

Albrektienė, R.; Rimeika, M. 2010. Organinių medžiagų ir vandens spalvos priklausomybė. *13-osios Lietuvos jaunųjų mokslininkų konferencijos „Mokslas – Lietuvos ateitis“ vykusios 2010 m. balandžio 15–16 d. Vilniuje, pranešimų medžiaga*. Vilnius: Technika, 5–8. ISBN 978-9955-28-560-1

Albrektienė, R.; Rimeika, M.; Lubyte, E. 2011. The Removal of Iron-organic complexes from Drinking Water Using Coagulation process, *The 8th International Conference „Environmental Engineering“*, May 19–20, 2011 Vilnius, Lithuania. Vilnius, 509–512. ISSN 2029–7106

Račys, V.; Kliučininkas, L.; Jankūnaitė, D.; Albrektienė, R. 2010. Application of ORP for the avaluation of water contamination. *International conference on technologies for waste and wastewater treatment, remediation of contaminated sites and emissions related to climate “Kalmar ECO-TECH'10” (November 22–24, 2010 Kalmar, Sweden)*: 1082–1090.

Ramunė ALBREKTIENĖ

GERIAMOJO VANDENS KOKYBĖS TYRIMAI
IR GERINIMO PRIEMONĖS

Daktaro disertacija

Technologijos mokslai,
aplinkos inžinerija (04T)

Ramunė ALBREKTIENĖ

DRINKING WATER QUALITY RESEARCH
AND IMPROVEMENT MEASURES

Doctoral Dissertation

Technological Sciences,
Environmental Engineering (04T)

2013 05 03. 10,5 sp. l. Tiražas 20 egz.
Vilniaus Gedimino technikos universiteto
leidykla „Technika“,
Saulėtekio al. 11, 10223 Vilnius,
<http://leidykla.vgtu.lt>
Spausdino UAB „Ciklonas“
J. Jasinskio g. 15, 01111 Vilnius