

УДК 614.777 : 628.16

**КОМБИНИРОВАННЫЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ И ОБЕЗЗАРАЖИВАНИЯ ВОДЫ.  
СООБЩЕНИЕ ЧЕТВЕРТОЕ:  
КОМБИНИРОВАННОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ДИОКСИДА ХЛОРА И ХЛОРА**

**Н. Ф. Петренко, А. В. Мокиенко**

ГП «Украинский НИИ медицины транспорта» Минздрава Украины, г. Одесса  
e-mail: natand@normaplust.com

*Представлены данные литературы и результаты собственных исследований по комбинированному применению диоксида хлора и хлора при очистке и обеззараживании питьевой воды. Обоснована оптимальность следующей технологической схемы: окисление речной воды диоксидом хлора, коагуляция, фильтрация, обеззараживание хлором.*

*Ключевые слова: вода, окисление, обеззараживание, диоксид хлора, хлор, комбинирование.*

**Введение**

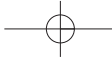
В настоящее время актуальной задачей является анализ современного состояния питьевого водоснабжения и качества питьевой воды в Украине, усовершенствование на этой основе технологий подготовки питьевой воды на водопроводных станциях, разработка новых нормативных документов, которые регламентируют качество питьевой воды, с приближением их к требованиям соответствующих стандартов стран ЕС [1]. Это должно обеспечить население страны питьевой водой нормативного качества в рамках научно обоснованных стандартов питьевого водоснабжения, улучшить на этой основе состояние здоровья населения и оздоровить социально-экологическую ситуацию в Украине [2].

Ни один из изученных дезинфектантов не имеет совокупности абсолютных характеристик, включающих безопасность для человека и окружающей среды, высокий обеззараживающий эффект и невысокую стоимость. Поэтому очевидно, что при подготовке питьевой воды целесообразно применять комплекс дезинфектантов, что позволило бы уменьшить их недостатки. Помимо этого, правильно подобранные дезинфектанты при комплексной обработке воды приводят к возникновению синергических эффектов, когда их действие превышает сумму эффектов отдельных дезинфектантов. Это обеспечивает более высокий антимикробный эффект при сохранении или даже снижении доз вводимых реагентов. Работы в этом направлении широко ведутся во всем мире.

В литературе приведены противоречивые данные относительно совместного обеззараживания воды хлором и диоксидом хлора (ДХ). Согласно одним данным, присутствие гипохлорит-ионов ( $\text{ClO}^-$ ) стимулирует распад диоксида хлора при умеренно щелочном значении pH [3]. Другие авторы считают, что хлорноватистая кислота ( $\text{HClO}$ ) может окислять хлориты до хлоратов [4]. Известно, что совместное применение хлора и ДХ используется при обеззараживании питьевой воды для уменьшения образования хлоритов, тригалометанов (ТГМ), а также для снижения затрат реагентов [5].

В работе [6] приведены результаты лабораторных опытов, цель которых состояла в изучении влияния органических примесей на образование хлоритов при обработке воды ДХ. Опыты проводили как на искусственно приготовленных растворах, так и на природных водах. Установлено, что при высоких концентрациях органических примесей в воде использование ДХ для обеззараживания воды приводит к образованию хлоритов, при этом необходимая остаточная доза ДХ в обработанной воде отсутствует. Поэтому для вод с высокой концентрацией органических примесей применение ДХ целесообразно в случае, если осуществляется удаление из воды хлоритов. Показано, что для удаления хлоритов может быть использован активированный уголь, однако со временем его емкость падает, вероятно, вследствие избирательной сорбции.





Сравнительное изучение хлорпоглощаемости воды и бактерицидного эффекта показало, что эффективная бактерицидная доза, как правило, должна быть несколько больше количества хлора, необходимого для инактивации бактерий и окисления различных химических веществ во взвешенном и растворенном состоянии, то есть эта доза должна соответствовать хлорпоглощаемости плюс некоторое количество остаточного хлора. Иными словами, метод обеззараживания воды хлором с подбором доз по хлорпоглощаемости можно определить как обработку воды дозой, которая превышает на некоторую величину хлорпоглощаемость воды [7].

Особенностью определения ДХ-поглощения является возможность исследования зависимости концентрации образующихся хлорит- и гипохлорит- анионов от введенной дозы ДХ за 30 мин. контакта.

Следует отметить, что процессы ДХ-поглощения природными водами, в отличие от хлорпоглощения, изучены недостаточно.

Цель данного исследования состояла в гигиеническом обосновании оптимальной технологии обеззараживания воды в системах централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения последовательным комбинированным действием диоксида хлора и гипохлорита натрия.

### Результаты и их обсуждение

Для достижения поставленной цели исследовали следующие схемы введения окислителей в технологию подготовки питьевой воды:

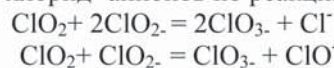
- хлор, коагуляция, фильтрование, хлор (контроль, существующие схемы);
- хлор, коагуляция, фильтрование, диоксид хлора;
- диоксид хлора, коагуляция, фильтрование, диоксид хлора;
- диоксид хлора, коагуляция, фильтрование, хлор;
- без предокисления, коагуляция, фильтрование, диоксид хлора.

Программа проведения исследований включала, прежде всего, определение ДХ-поглощения речной воды, аналогично определению хлорпоглощения и установление зависимости между хлор- и ДХ-поглощениями.

Исследования проводились на речной воде, хлорпоглощение которой составляло 5 мг/дм<sup>3</sup>.

На рис. 1 представлена кривая ДХ-поглощения речной воды за 30 мин. и зависимости концентрации образованных хлорит- и гипохлорит- анионов от введенной дозы ДХ. Установлено, что хлориты в максимальной концентрации 0,8 мг/дм<sup>3</sup> образовались в течение 30 мин. при дозе ДХ равной 2 мг/дм<sup>3</sup> (выход хлоритов составил 40 % в расчете на введенный ДХ). То есть, максимальная концентрация хлоритов образуется при введении в воду ДХ в дозе, которая равна ДХ-поглощению, а при обработке воды дозой ДХ, которая превышает значение ДХ - поглощения воды, концентрация хлоритов падает.

По нашему мнению, это связано с тем, что избыток диоксида хлора реагирует с хлорит-анионом с образованием хлорат- и хлорид- анионов по реакции:



Соотношение хлор-поглощения и ДХ-поглощения составляет 5 мг/дм<sup>3</sup>: 2 мг/дм<sup>3</sup> = 2,5; или 4,5 мг/дм<sup>3</sup>: 1,72 мг/дм<sup>3</sup> = 2,65; а среднее значение - 2,58±0,075.

Это соотношение практически равно соотношению молярных масс эквивалентов хлора (35,5 мг/ммоль) и диоксида хлора (13,5 мг/ммоль) = 2,63. Молярная масса эквивалента  $M_e$  ( $\text{ClO}_2$ ) рассчитана для реакции:



где диоксид хлора восстанавливается до хлорид-аниона.



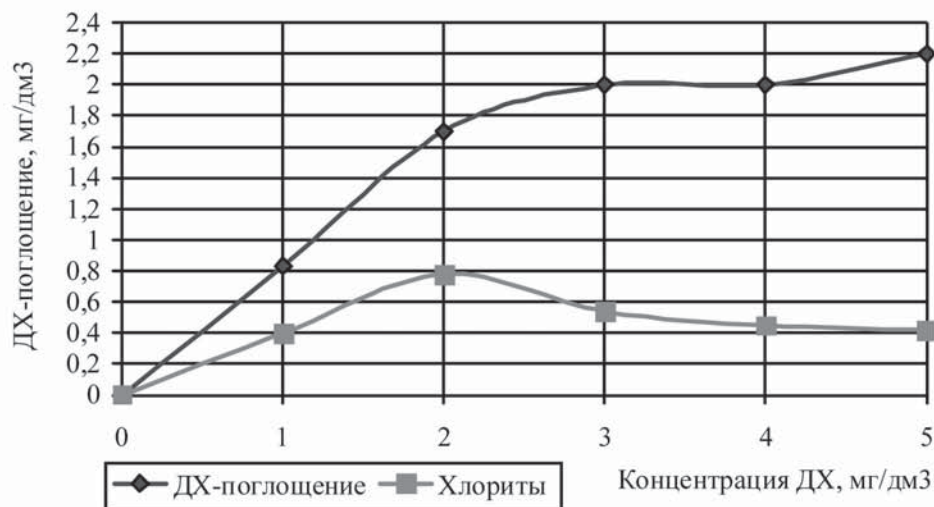


Рис.1. Кривая ДХ-поглощения речной воды и зависимость концентрации образовавшихся хлоритов от введенной дозы диоксида хлора.

Таким образом, величины хлорпоглощения и ДХ-поглощения, если их выразить как количество эквивалентного вещества, практически равны между собой. Так, в данном случае  $n(\text{ClO}^\cdot) = 0,141 \text{ ммоль/дм}^3$ ;  $n(\text{ClO}_2\cdot) = 0,148$ . То есть, эти величины можно объединить под названием «окислительное поглощение воды», которая за 30 мин. контакта при обработке избытком окислителя поглощает определенное количество вещества, эквивалентное количеству окислителя и не зависящее от его природы. Окислительное поглощение является величиной интегральной и характеризует восстановительные свойства воды.

Следующий этап состоял в исследовании процесса предокисления речной воды ДХ для установления его оптимальной дозы на этой стадии.

Введение в речную воду доз ДХ, эквивалентных ДХ-поглощению, вызывает образование хлоритов, концентрации которых значительно превышают ПДК ( $0,2 \text{ мг/дм}^3$ ). В связи с этим, их необходимо удалять, применяя специальные реагенты, коагулянты или адсорбцию на активированном угле.

Целесообразно исследовать дозы ДХ, которые ниже значения ДХ-поглощения. Изучали дозы ДХ  $0,3\text{-}2,0 \text{ мг/дм}^3$ . Если рассматривать дозу ДХ =  $0,6 \text{ мг/дм}^3$  как оптимальную, выясняется, что после обработки природной воды снижаются значения рН (на  $0,42$ ); щелочности (на  $0,27 \pm 0,03 \text{ ммоль/дм}^3$ ); цветности (на  $48,9 \%$ ); перманганатной окисляемости (на  $16,8 \%$ ); концентрации нитритов (до  $<0,003 \text{ мг/дм}^3$ ); увеличивается концентрация хлоридов (на  $17,04 \%$ ); не образуются тригалометаны.

Эффективность обеззараживания воды окислителями в значительной степени зависит от концентрации общего органического углерода (ООУ) (концентрации растворенных органических веществ) как преобладающего химического восстановителя в природных водах.

Следует отметить, что эффективность удаления ООУ при предокислении природной воды ДХ в дозе  $0,6 \text{ мг/дм}^3$  составляет  $2 \text{ мгС/дм}^3$ , что составляет  $7 \%$ . Однако, эта доза не обеспечивает качество речной воды по санитарно-микробиологическим показателям, гигиеническим нормативам для питьевой воды. При этом отсутствует остаточная концентрация ДХ, необходимая для предупреждения биообростания фильтров.

Хлориты образуются в средней концентрации –  $0,2 \pm 0,02 \text{ мг/дм}^3$  (выход  $33,3 \%$  от введенного ДХ). При определенных уровнях бактериального загрязнения минимальной достаточной дозой для обеззараживания речной воды на стадии предокисления до гигиенических нормативов питьевой воды является доза  $1,0 \text{ мг/дм}^3$ . В этом случае,



концентрация остаточного ДХ в воде составляет 0,17 мг/дм<sup>3</sup>, однако концентрация хлоритов - 0,4 мг/дм<sup>3</sup>.

Исследовано влияние коагуляции и фильтрации на концентрацию хлоритов в воде. Процесс очистки позволяет снизить значения мутности, цветности, перманганатной окисляемости, концентраций ДХ и хлоритов в природной воде. Преодоление ДХ (0,6 мг/дм<sup>3</sup>), коагуляция, фильтрование природной воды снижают содержание ООУ на 62,4 %. Концентрация остаточного алюминия в воде после фильтрации при использовании 10 % раствора сульфата алюминия составляет ниже значения 0,5 мг/дм<sup>3</sup>.

При исследовании технологической схемы: «диоксид хлора, коагуляция, фильтрация, диоксид хлора» учитывали, что оптимальные дозы ДХ для обработки воды на стадии постобеззараживания должны обеспечивать эпидемическую безопасность воды и стабильность ее микробиологического качества в водораспределительных сетях. То есть, вода из РЧВ должна поступать с остаточной концентрацией ДХ не менее 0,1 мг/дм<sup>3</sup>, а концентрация хлоритов не должна превышать ПДК - 0,2 мг/дм<sup>3</sup>.

Исследуя эту схему, на стадии преокисления вводилась доза ДХ=0,6 мг/дм<sup>3</sup>, на стадии постобеззараживания - 0,5 мг/дм<sup>3</sup>. Установлено, что преокисление речной воды дозой ДХ=0,6 мг/дм<sup>3</sup> с последующими стадиями коагуляции, фильтрации и постобеззараживания дозой ДХ = 0,5 мг/дм<sup>3</sup> приводит к образованию хлоритов со средней концентрацией 0,4 мг/дм<sup>3</sup> (выход составляет 36,4 % от введенного ДХ), а вода по санитарно-микробиологическим показателям отвечает гигиеническим нормативам, однако ПО > 4 мгО/дм<sup>3</sup>, остаточный диоксид хлора отсутствует (<0,05 мг/дм<sup>3</sup>).

Итак, введенная суммарная доза ДХ = 1,1 мг/дм<sup>3</sup> недостаточна для обеспечения микробиологического качества воды в водораспределительных сетях, а по критерию химической безвредности неадекватна, так как концентрация образовавшихся хлоритов превышает ПДК. Образование ТГМ при этом не происходит; концентрации хлороформа и тетрахлоруглерода отвечают концентрациям этих соединений в речной воде.

В процессе исследования технологической схемы «преокисление хлором, коагуляция, фильтрация, постобеззараживание диоксидом хлора» установлено следующее. ДХ-поглощение очищенной воды после преокисления хлором, коагуляции и фильтрации составило 0,6-0,7 мг/дм<sup>3</sup>, то есть снизилось приблизительно втрое, по сравнению с природной водой (от 2 мг/дм<sup>3</sup> до 0,65 мг/дм<sup>3</sup>) (рис. 2).

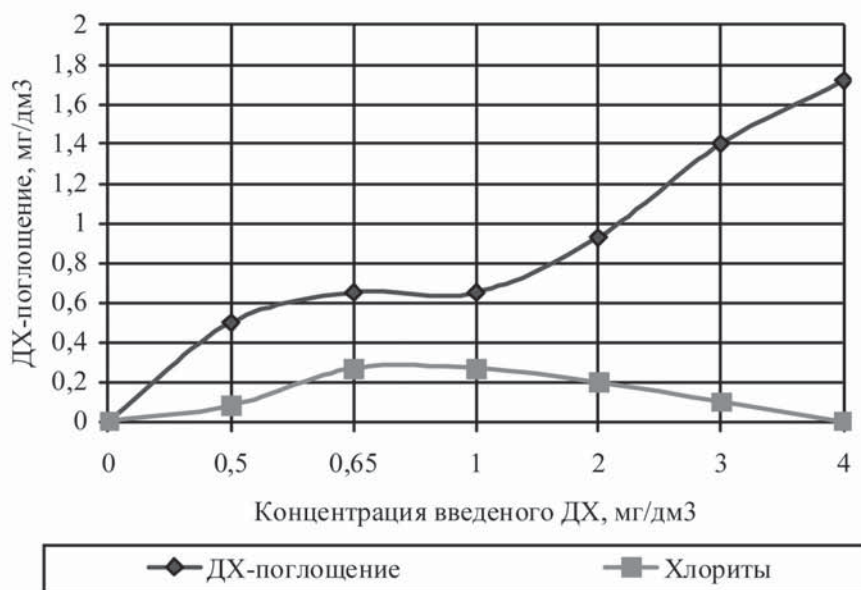


Рис. 2 - Кривая ДХ-поглощения очищенной воды и зависимость концентрации образовавшихся хлоритов от введенной дозы диоксида хлора.

Как видно из представленных данных, максимальное значение концентрации хлоритов, которые образовались за 30 мин. при постобеззараживании ДХ очищенной воды, составляло  $0,27 \text{ мг/дм}^3$ . При концентрациях остаточного свободного хлора  $0,4-0,5 \text{ мг/дм}^3$  концентрации образовавшихся хлоритов были значительно ниже. Эта схема может обеспечить микробиологическое качество воды, повысить ее надежность при транспортировке водораспределительными сетями, однако она не решает проблему загрязнения питьевой воды хлороформом, тетрахлоруглеродом, которые образуются на стадии преокисления речной воды хлором.

Исследование технологической схемы «преокисление диоксидом хлора, коагуляция, фильтрация, постобеззараживание хлором» показало, что эта схема введения окислителей в речную воду является наиболее оптимальной. Хлоропоглощение воды после преокисления диоксидом хлора ( $0,6 \text{ мг/дм}^3$ ), коагуляции и фильтрации составляло  $1,0-1,5 \text{ мг/дм}^3$  через 30 мин. При введении дозы хлора равной  $1 \text{ мг/дм}^3$  для постобеззараживания воды, концентрации остаточных окислителей через 30 мин. имели следующие значения: диоксид хлора  $<0,05 \text{ мг/дм}^3$ , хлориты  $<0,2 \text{ мг/дм}^3$ , остаточный свободный хлор  $0,5-0,6 \text{ мг/дм}^3$ .

Хлорирование воды, которая содержит хлориты, приводит к снижению их концентрации, поскольку на стадии преокисления речной воды возможно применение более высоких доз ДХ до  $1 \text{ мг/дм}^3$  (при необходимости). В сравнении с речной водой, концентрация дихлорэтана в этой воде снижается в 3,4 раза; концентрации хлороформа и тетрахлоруглерода - не увеличиваются.

Исследование технологической схемы «без преокисления речной воды, коагуляция, фильтрация, постобеззараживание диоксидом хлора» позволило сделать следующие выводы. Если проводить коагуляцию и фильтрацию речной воды без стадии первичного обеззараживания (преокисления), то значение ДХ-поглощения воды снижается от  $2,0 \text{ мг/дм}^3$  до  $1,4 \text{ мг/дм}^3$  (на 30 %). Применение доз ДХ  $\geq 1,4 \text{ мг/дм}^3$  приводит к образованию хлоритов в концентрации  $> 0,2 \text{ мг/дм}^3$ .

Учитывая, что постобеззараживание воды дозами ДХ, которые превышают  $0,5 \text{ мг/дм}^3$ , не рекомендуется, необходимо повысить эффективность очистки воды от органических соединений. Содержание ТГМ в воде, обработанной по этой схеме, минимально в сравнении с речной водой (концентрация хлороформа снижается в 2,14 раза, тетрахлоруглерода - в 3,5 раза).

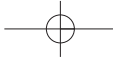
При условии высокого содержания фитопланктона в речной воде, отсутствие стадии преокисления может обусловить значительное обрастание фильтров водорослями и образование бактериальных биопленок.

Обобщенные результаты изучения различных комбинаций последовательного применения окислителей (хлора и диоксида хлора) в технологии подготовки питьевой воды с целью оптимизации ее качества по показателям химической безвредности представлены ниже в таблице.

Таблица. Обобщенные результаты изучения различных комбинаций применения хлора ( $\text{Cl}_2$ ) и диоксида хлора ( $\text{ClO}_2$ ) в технологии подготовки питьевой воды

Технологические схемы	Дозы окислителей, $\text{мг/дм}^3$		Образование хлоритов	Образование ТГМ
	$\text{ClO}_2$ , $\text{мг/дм}^3$	$\text{Cl}_2$ , $\text{мг/дм}^3$		
$\text{ClO}_2$ - коагуляция – фильтрация - $\text{ClO}_2$	2,0	-	>ПДК	< ПДК
$\text{Cl}_2$ – коагуляция – фильтрация - $\text{ClO}_2$	0,5	4-5	< ПДК	> ПДК
$\text{ClO}_2$ - коагуляция – фильтрация - $\text{Cl}_2$	0,6-1,0	1-1,5	< ПДК	< ПДК
Без преокисления – коагуляция – фильтрация - $\text{ClO}_2$	1,4-1,5	-	> ПДК	< ПДК





### **Выводы**

Исследования различных схем последовательного комбинированного применения диоксида хлора и хлора в технологическом процессе подготовки питьевой воды позволили установить следующее:

1. Схема “предокисление речной воды ДХ, коагуляция, фильтрация, постобеззараживание ДХ” вследствие высокого ДХ-поглощения воды вызывает образование в питьевой воде хлоритов в концентрации, превышающей ПДК.

2. Схема “предокисление речной воды хлором, коагуляция, фильтрация, постобеззараживание ДХ” не устраняет образование ТГМ.

3. Схема “без предокисления речной воды, коагуляция, фильтрация, постобеззараживание ДХ” при существующей эффективности очистных сооружений приводит к образованию в питьевой воде концентраций хлоритов, которые превышают ПДК.

4. Схема “предокисление речной воды ДХ, коагуляция, фильтрация, постобеззараживание хлором” – наиболее оптимальна при существующих очистных сооружениях и высоком содержании органических веществ в воде. Применение ДХ на стадии предокисления в дозах 0,6-1,0 мг/дм<sup>3</sup> позволяет снизить дозу хлора, который вводится на стадии постобеззараживания, до 1-1,5 мг/дм<sup>3</sup>. Это обеспечивает микробиологическое качество питьевой воды, в т.ч. по вирусологическим показателям; не приводит к превышению ПДК хлоритов и ТГМ в питьевой воде, улучшает органолептические показатели воды. Последующее хлорирование воды приводит к окислению образовавшихся хлоритов до диоксида хлора, что повышает эффективность обеззараживания, обеспечивает удаление хлоритов и бактериостатический эффект (продолжительное действие) в водораспределительных сетях.

5. Значение хлорпоглощения природной воды за 30 мин. превышает ДХ-поглощение в 2,5 раза, если они выражены в мг/дм<sup>3</sup>. Однако, при выражении их содержания в единицах эквивалентной концентрации, эти величины практически равноценны. С нашей точки зрения, это позволяет их объединить под названием «окислительное поглощение воды», поскольку за 30 мин. контакта при обработке избытком окислителя поглощается определенное количество вещества, которое эквивалентно уровню окислителя и не зависит от его природы. Поэтому, окислительное поглощение является величиной интегральной и характеризует восстановительные свойства воды.

## **КОМБІНОВАНІ МЕТОДИ ОЧИЩЕННЯ І ЗНЕЗАРАЖЕННЯ ВОДИ. ПОВІДОМЛЕННЯ ЧЕТВЕРТЕ: КОМБІНОВАНЕ ЗАСТОСУВАННЯ ДІОКСИДУ ХЛОРУ І ХЛОРУ**

**Н. Ф. Петренко, А. В. Мокієнко**

ДП «Український НДІ медицини транспорту» МОЗ України, м. Одеса  
e-mail: natand@normaplus.com

*Представлені дані літератури і результати власних досліджень з комбінованого застосування діоксиду хлору та хлору при очищенні і знезараженні питної води. Обґрунтована оптимальність наступної технологічної схеми: окислення річкової води діоксидом хлору, коагуляція, фільтрація, знезараження хлором.*

*Ключові слова: вода, окиснення, знезараження, діоксид хлору, хлор, комбінування.*



**THE COMBINED METHODS OF PURIFICATION AND WATER DISINFECTING.  
THE FOURTH MESSAGE:  
THE COMBINED APPLICATION OF CHLORINE DIOXIDE AND CHLORINE**

**N. Petrenko, A. Mokienko**

State Enterprise "Ukrainian Research Institute for Medicine of Transport" of Ukrainian  
Ministry of Public Health, Odessa

*The data of the literature and results of own researches on the combined application of chlorine dioxide and chlorine at purification and disinfecting of drinking water are presented. The optimality of the following technological scheme is proved: oxidation of river water by chlorine dioxide, coagulation, filtration, disinfecting by chlorine.*

*Keywords: water, oxidation, disinfecting, chlorine dioxide, chlorine, combination.*

**Список литературы:**

1. Директива Совета Европейского Союза 98/83/ЕС по качеству воды, предназначенной для потребления человеком от 5.12.1998 г. Вступила в силу 25.12.1998 г.
2. Данілишин Б. М. Державна цільова екологічна «Програма упорядкування водовідведення в населених пунктах України» як основний документ перспективного розвитку водокористування в країні / Б. М. Данілишин, О. О. Дмитрієва // Вода і водоочисні технології. — 2006. — № 3. — С. 17 — 22.
3. Werdehoff K. S. Chlorine Dioxide Effects on THMFP, TOXFP, and the Formation of Inorganic By-products / K. S. Werdehoff, P. C. Singer // J.AWWA. — 1987. — V. 79, № 9. — P. 107 — 113.
4. Singer P. C. Technical Note: The Formation of Chlorate From the Reaction of Chlorine and Chlorite in Dilute Aqueous Solution / P. C. Singer, W. K. O'Neil // J.AWWA. — 1987. — V.79. — № 11. — P. 75 — 76.
5. Katz A. Disinfection of effluent by combinations of equal doses of chlorine dioxide and chlorine added simultaneously over varying contact times / [ A. Katz , N. Narkis , F. Orshansky, et al.] // Wat. Res. — 1994. — V. 28. — № 10. — P. 2133 — 2138.
6. Oehler K. E. Formation of chlorite during raw water treatment with chlorine dioxide and the removal of chlorite of water treatment / K. E. Oehler, A. Köhler, A. Schüttler // Water Supply. — 1986. — V.4. — № 3. — P. 127 — 139.
7. Руководство по гигиене водоснабжения / Под ред. С.Н.Черкинського. — М. : Медицина, 1975. — 328 с.