

ВЫБОР СТРАТЕГИИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ КАК ОСНОВЫ ЭФФЕКТИВНОГО ПРОВЕДЕНИЯ ПРОЦЕССА ХЛОРАММОНИЗАЦИИ ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ

Согласно многим исследованиям, проведенным под эгидой ООН и ЮНЕСКО, серьезные климатические изменения, происходящие на планете, увеличивают нестабильность гидрологического и гидрохимического режима водных ресурсов. Резкие колебания качества воды, забираемой из водоисточников создают дополнительные трудности для предприятий водоподготовки. Всё больше аспектов производства питьевой воды требуют усиленного мониторинга и контроля для обеспечения как безопасности питьевой воды, так и экономичности процессов. Производство питьевой воды за последние несколько десятилетий значительно усложнилось, разывшись в комплексный процесс. В этой статье мы сконцентрируемся на процессах дезинфекции, которые являются основой безопасности питьевой воды и охватывают всю систему ее производства и распределения.

На стадии предокисления (предварительная обработка подразумевает добавление оксиданта в сырую воду) часто сложно достичь баланса между достаточным обеззараживанием, удалением растворенных металлов, оптимизацией затрат на водоподготовку. Обычно, хлор используется на стадии предокисления в ситуациях, когда исходная вода минимально загрязнена органическими соединениями и не содержит в больших количествах сложно удаляемые микробиологические загрязнения (ооцисты). В противном случае, для предварительной дезинфекции и окисления часто используется озон, диоксид хлора, или хлорамин. Говоря о вторичной дезинфекции, следует отметить необходимость поддержания достаточного количества дезинфектанта не только в точке входа (последняя точка контроля перед попаданием воды непосредственно к потребителю), но и во всей системе распределения воды/ Мы сфокусируемся на хлоре и хлорамине.

Хлорамины, составляющие основу связанного хлора, имеют меньшую реакционную способность по сравнению со свободным хлором и менее интенсивно взаимодействуют с разнообразными примесями, находящимися в сырой воде, в частности, с органическими веществами. Это приводит к образованию меньшего количества побочных продуктов дезинфекции, в первую очередь тригалометанов, проявляющих канцерогенные свойства. Благодаря пониженной окислительной способности, хлоропоглощаемость хлораминов в воде существенно мень-

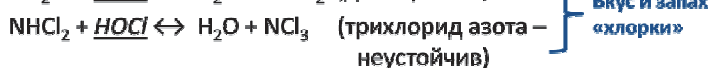
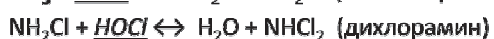
ше, что позволяет значительно снизить расход хлора на поддержание необходимой остаточной концентрации общего хлора в водопроводе, что снижает затраты предприятия.

Целевым реагентом при хлораммонизации является монохлорамин, что предопределяет выбор аналитического метода. Химические реакции, приводящие к формированию основных видов свободного и общего хлора, присутствующих в воде, представлены на Рис. 2. Особое внимание следует уделить этапу образования монохлорамина, тому факту, что данные реакции обратимы, и что соотношение между различными производными зависит от температуры и pH воды.

Свободный хлор (сильный дезинфектант):



Хлорамины (связанный хлор):



} Вкус и запах «хлорки»

Органические хлорамины (очень слабые дезинфектанты):



Рисунок. 2. Примеры химических реакций с образованием соединений хлора, которые классифицируются как свободный, общий и связанный хлор

Как можно заключить из Рис. 2, монохлорамин можно получить, добавляя свободный хлор к аммонии, или наоборот. Оба способа равнозначны и применяются в водоподготовке, особенно, если аммоний естественным образом присутствует в исходной воде. Как следует из экспериментальных данных, отображенных на Рис. 3, при хлорировании воды в присутствии аммония (продвижение по графику слева направо), измеряемая концентрация общего хлора подвергается странным и, на первый взгляд, нелогичным колебаниям в ходе процесса хлорирования (Рис. 3, красная кривая). Это происходит в результате реагирования хлора со всевозможными загрязнителями в начале процесса (хлоропоглощаемость) и затем образования хлораминов различной степени хлорированности, согласно реакциям, описанным на Рис. 2.

В трех различных областях по ходу процесса, характеризующихся возрастанием соотношения хлора к азоту, результаты весьма отличаются:

Область I – $\text{Cl}_2:\text{N} < 5:1$ – $\text{NH}_3 + \text{HOCl} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_2\text{Cl}$ – монохлорамин

Область II – $\text{Cl}_2:\text{N} > 5:1$ – $\text{NH}_2\text{Cl} + \text{HOCl} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NHCl}_2$ – дихлорамин

Область III – $\text{Cl}_2:\text{N} > 9:1$ – $\text{NHCl}_2 + \text{HOCl} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NCl}_3$ – трихлорид азота (трихлорамин) $\Rightarrow$ распадается с высвобождением **свободного хлора** и азота.

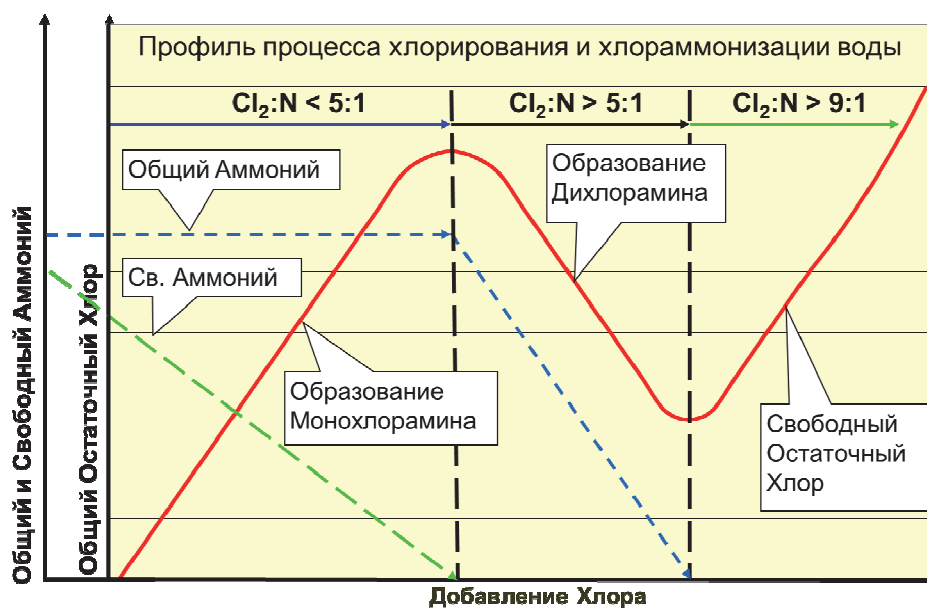


Рисунок. 3. Стадии хлорирования воды
(Области I, II, III – слева направо)
и поведение основных аналитических параметров

В ходе процесса в воде можно обнаружить следующие вещества: хлорамины, свободный и общий аммоний, свободный хлор. В целом, все соединения хлора могут присутствовать в воде одновременно при хлорировании и/или хлораммонизации. Для эффективного контроля процесса необходимо измерять устойчивые концентрации ключевых соединений. Из понимания динамики трансформации соединений хлора и азота в описываемых процессах становятся ясны параметры, которые необходимо отслеживать, чтобы держать хлораммонизацию и хлорирование под постоянным и эффективным контролем (Таблица 1).

Процесс хлораммонизации требует строгого контроля в целях предотвращения непредвиденных последствий, например, нитрификации в водопроводной сети. При этом, как правило, полагаются на мониторинг концентрации свободного хлора или свободного аммония в качестве основного показателя. Оба подхода могут быть характеризованы как с положительной, так и с отрицательной сторон. Эти методы противопоставляются друг другу и не прекращается спор о лучшем методе контроля хлораммонизации: измерение свободного и общего хлора (Метод 1), или измерение общего хлора и свободного аммония (Метод 2).

Таблица 1

**Наиболее важные аналитические параметры
для эффективного мониторинга и контроля хлораммонизации
на станции и в водопроводной сети**

Первичные параметры	Вторичные параметры	Дополнительный контроль*
• Общий остаточный хлор (нормативная отчетность) • Монохлорамин (контроль процесса) • Свободный аммоний (контроль процесса)	○ Свободный остаточный хлор (контроль процесса) ○ Общий аммоний (контроль процесса)	– pH (контроль процесса, а также нитрификации водопроводной сети) – Нитрит (контроль нитрификации) – АТФ (контроль нитрификации) – Растворенный кислород (контроль нитрификации)

* Эти параметры особенно важны для контроля и предотвращения нитрификации в водопроводной сети, которая может быть вызвана образованием излишков аммония в процессе хлораммонизации, и его дальнейшего поступления в водопровод.

Контроль по свободному хлору

Как и любые измерения хлора, анализы, используемые для контроля хлораммонизации, могут выполняться двумя методами – колориметрическим и амперометрическим и в пользу каждого есть свои аргументы. В таблице 2 приведены основные аспекты, а также «за» и «против» каждого подхода относительно онлайн-измерений.

Таблица 2

**Обзор контроля хлораммонизации методом анализа
общего и свободного хлора**

Колориметрический метод (DPD, тест Пайлина)	Амперометрический метод
• “Старый-добрый стандартный метод” – <i>плюс?</i> • Мешающее влияние хлораминов – <i>минус</i> • Необходимость дополнительных расчетов (кинетика, pH зависимость, и т.д.) – <i>минус</i>	• «Быстрое реагирование» – <i>плюс?</i> • Зависимость от калибровки – <i>минус</i> • Мешающие факторы (хлорамин, pH, температура, поток/давление) – <i>минус</i>

Еще один подход с использованием амперометрических датчиков – это «метод балансировки», при использовании которого важно не абсолютное значение параметра, но величина отклонения от некоего оптимума, принятого оператором на основании ряда показателей.

Контроль по свободному аммонiu

Контроль хлораммонизации на основании измерений монохлорамина (главной составляющей общего хлора) и свободного аммония вместо свободного хлора. обычно обеспечивается двумя основными

аналитическими методами: колориметрическим и различными вариациями электрохимического метода, причем особое внимание уделяется онлайн-измерениям, которые обеспечивают непрерывное поступление данных. Общее сравнение двух данных методов для такого способа контроля представлено ниже в таблице 3.

Таблица 3

Сравнение параметров, измеряемых основными современными методами, используемыми для контроля хлорамонизации по аммоний, и терминологии присущей этим технологиям

Колориметрический метод	Электрохимические методы ^а
• Прямое и селективное измерение концентрации монохлорамина • Измерение концентрации общего аммония^в • Расчет концентрации свободного аммония^г	• Общий и свободный аммоний^б - Измерение концентрации аммиака (NH_3) - Измерение или расчет концентрации аммония (NH_4^+) • Мешающие факторы (рН, температура, ионы, и т.д.)

^а технологии, использующие ионоселективный (ISE) или газоселективный электрод (GSE);

^б согласно электрохимическим методам, Свободный Аммоний = NH_3 ; Общий Аммоний = $\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$

^в согласно колориметрическому методу, Общий Аммоний = Общее количество аммонийного азота: сумма концентраций монохлорамина (NH_2Cl) и свободного аммония ($\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$);

^г согласно колориметрическому методу, Свободный Аммоний = $\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$ (сумма аммиака и аммония).

Результаты и выводы

Рассмотрев только небольшую, но очень важную часть процесса получения безопасной для использования человеком воды, необходимо отметить следующее:

- Технологии подготовки и дезинфекции воды становятся все более сложными. Это позволяет добиваться более высокого качества воды и постоянно повышает требования к подходам и принципам контроля.

- Онлайн-анализаторы должны рассматриваться не только как приборы мониторинга, но также как основа оптимальной реализации технологических процессов водоподготовки и, в частности, хлорирования и хлораммонизации питьевой воды.

- Наиболее точный и надежный контроль хлораммонизации обеспечивается мониторингом концентраций целевого дезинфектанта (монохлорамин) и аммония (общего и свободного) колориметрическим методом.

- Всесторонний и надежный мониторинг хлораммонизации в процессе водоподготовки помогает лучше контролировать качество воды и избежать неприятных последствий в водопроводной сети.