

ВСТ

ISSN 0321-4044

2
2014



ВОДОСНАБЖЕНИЕ И САНИТАРНАЯ ТЕХНИКА



**KSB – поставщик насосного
оборудования и арматуры
для объектов ЖКХ**

Тысячи единиц насосов и мешалок
беспрерывно работают на насосных
станциях и очистных сооружениях
России

На правах рекламы

Насосы • Арматура • Сервис

www.ksb.ru



Хлор- и броморганические соединения в питьевой воде: методы их удаления

В. Н. ШВЕЦОВ¹, К. М. МОРОЗОВА², Л. Н. ФЕСЕНКО³, А. Ю. СКРЯБИН⁴, А. И. ВЕРГУНОВ⁵

¹ Швецов Валерий Николаевич, доктор технических наук, профессор, заведующий Экспертно-консультационным центром, ОАО «НИИ ВОДГЕО»

119435, Россия, Москва, Б. Саввинский пер., 9, стр. 1, тел.: (499) 245-96-33, e-mail: vst@aha.ru

² Морозова Ксения Михайловна, кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник, ОАО «НИИ ВОДГЕО»

119435, Россия, Москва, Б. Саввинский пер., 9, стр. 1, тел.: (499) 272-47-58, e-mail: vodgeo@inbox.ru

³ Фесенко Лев Николаевич, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Водное хозяйство предприятий и населенных мест», Южно-Российский государственный политехнический университет им. М. И. Платова

(Новочеркасский политехнический институт)

346428, Россия, г. Новочеркасск Ростовской области, ул. Просвещения, 132, тел.: (86352) 55-3-34, e-mail: 65613@mail.ru

⁴ Скрыбин Александр Юрьевич, кандидат технических наук, генеральный директор ОАО «ПО Водоканал г. Ростова-на-Дону»

344019, Россия, г. Ростов-на-Дону, ул. М. Горького, 295, тел.: (863) 83-14-08, e-mail: skryabin@rvdk.ru

⁵ Вергунов Алексей Игоревич, инженер-технолог, ООО НПП «ЭКОФЕС»

346400, Россия, г. Новочеркасск Ростовской области, Баклановский проспект, 200, тел.: (951) 510-80-09,

e-mail: verqinov_ai@mail.ru

Проведены пилотные испытания биосорбционно-мембранной технологии, позволяющей снизить содержание тригалогенметанов в питьевой воде как путем предотвращения их образования, так и удаления их из очищенной воды. Предварительная биосорбционно-мембранная обработка воды р. Дон позволяет снизить образование токсичных хлор- и броморганических соединений при последующем хлорировании воды в 1,4–1,5 раза. Доочистка воды в биосорбционно-мембранном реакторе обеспечивает снижение количества хлорорганических соединений, образовавшихся при первичном хлорировании. Эффективность снижения концентрации хлороформа в биосорбционно-мембранном реакторе составляла в среднем 45%, дихлорбромметана – 82% и хлордибромметана – 89%, в то время как на фильтрах хлороформ удалялся на 23%, дихлорбромметан и хлордибромметан – на 33% каждый. При дополнительной обработке в биосорбционно-мембранном реакторе донской воды, прошедшей предварительную физико-химическую очистку, эффективность доочистки (уда-

ления органических загрязнений) по ХПК составляла 33%, по перманганатной окисляемости – 35%, цветности – 34,3%. В то же время эффективность удаления органических загрязнений на фильтрах по ХПК составляла 19%, по перманганатной окисляемости – 9% и цветности – 10%. Наиболее высокая степень доочистки в обоих случаях была получена по мутности. Эффективность снижения мутности в биосорбционно-мембранном реакторе составляла 91%, на фильтрах – 58%. Результаты длительных исследований, проведенных на пилотной установке в течение двух лет на воде р. Дон, показали, что развитие биосорбционно-мембранных технологий является перспективным направлением совершенствования процессов очистки природных вод, в частности, для предотвращения образования хлор- и броморганических соединений при хлорировании воды.

Ключевые слова: очистка природной воды, тригалогенметаны, биосорбционно-мембранная технология, хлор- и броморганические соединения, порошкообразный активированный уголь.

В большинстве стран качество питьевой воды контролируется законодательно [1]. В России с 1998 г. введены в действие нормативные документы, согласно которым в питьевой воде регламентируется содержание органических и неорганических веществ, часто встречающихся в природных водоисточниках или образующихся в процессе водоподготовки.

В перечень СанПиН 2.1.4.1074-01 «Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. Гигиенические требования к обеспечению безопасности систем горячего водоснабжения» включены хлор- и бромсодержащие соединения, тригалогенметаны, образующиеся при обработке питьевых вод дезинфицирующими хлорсодержащими агентами – хлороформом, бромформом, дибромхлорметаном, дихлорбромметаном. Причем, с 2001 по 2007 г. были ужесточены нормативы на содержание некоторых тригалогенметанов, наиболее токсичные из которых представляют опасность для здоровья человека даже в микродозах, в связи с чем были отнесены к группе канцерогенов.

Так, в соответствии с ГН 2.3.5.2280-07 «Гигиенические нормативы. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования», предельно допустимая концентрация хлороформа снижена с 200 (по СанПиН) до 60 мкг/л, гигиенический норматив для дибромхлорметана и дихлорбромметана составляет 30 мкг/л. Бромформ относится ко второму классу опасности, и его нормативное максимально допустимое содержание по СанПиН составляет 100 мкг/л. В связи с этим установленный Роспотребнадзором норматив 60 мкг/л в системе городского водопровода должен строго соблюдаться.

В ряде стран установлены ПДК суммарного содержания тригалогенметанов в питьевой воде: в США и Японии – 100, в Германии и Венгрии – 50, в Швеции – 25 мкг/л.

Процесс образования этих соединений и их относительное содержание зависят от множества факторов, в частности, от природы органических веществ в сырой воде, содержания метана и брома, pH, температуры, состава и дозы хлорирующего реагента, продолжительности хлорирования. Исследования качества питьевых вод в различных странах и регионах показывают, что содержание продуктов хлорирования качественно и количественно варьируется в широких пределах [2; 3].

Основное количество хлор- и броморганических соединений образуется на этапе первичного хлорирования неочищенной воды. В большинстве случаев их концентрации в питьевой воде выше установленного норматива в 2–8 раз, при этом количество хлороформа обычно на 1–3 порядка превышает содержание других тригалогенметанов [4].

Многочисленными зарубежными и отечественными исследованиями установлено, что хлор- и броморганические соединения, присутствующие в исходной воде и образовавшиеся при ее хлорировании, на очистных сооружениях традиционного типа не задерживаются. Максимальная их концентрация отмечается в резервуаре чистой воды.

Существуют два основных способа снижения концентрации тригалогенметанов в питьевой воде: предотвращение их образования при водоподготовке и удаление на заключительных этапах обработки воды.

Основными источниками образования хлор- и броморганических соединений в процессе водоподготовки являются органические вещества, присутствующие в исходной воде. Предварительная очистка воды от растворенных и коллоидных органических загрязнений до ввода в нее хлора может уменьшить образование этих веществ в питьевой воде на 10–80% в зависимости от глубины очистки [5].

Выбор того или иного технологического приема, уменьшающего концентрацию тригалогенметанов в питьевой воде, зависит прежде всего от качества исходной воды и потенциальной возможности их образования при ее обработке.

При водоподготовке для удаления остаточных органических загрязнений после коагуляции и фильтрования часто используют сорбцию на активированном угле и озонирование. Однако такая технология, позволяющая обеспечить требуемые нормативы для питьевой воды, не всегда обеспечивает барьерную функцию в отношении некоторых хлорорганических загрязнений, а из-за высоких эксплуатационных и энергетических затрат имеет ограниченное применение на станциях водоподготовки.

Использование порошкообразного активированного угля (ПАУ) для очистки воды уменьшает содержание тригалогенметанов на 10–40%. Эффективность удаления органических веществ из воды зависит от их природы и в основном от дозы ПАУ, которая может изменяться в широких пределах – от 3 до 20 мг/л и более [3].

В последние годы в области обработки природных вод благодаря высокой эффективности

удаления загрязнений и ряду других преимуществ получила распространение мембранная микрофильтрация, однако использование только мембранной технологии не позволяет удалять органические загрязнения до требований СанПиН 2.1.4.1074-01.

В разработанных конструкциях мембранных биореакторов используются ультра- и микрофильтрационные мембраны (размер пор 0,04–0,1 мкм) с высокой производительностью и низким гидравлическим сопротивлением (1–5 м вод. ст.). Широко применяемая в практике водоподготовки мембранная микрофильтрация, обеспечивающая полное удержание микроорганизмов и порошкообразного сорбента (в частности, ПАУ), позволяет совместить разработанный специалистами НИИ ВОДГЕО биосорбционный метод в единый процесс с мембранным фильтрованием.

В биосорбционно-мембранной технологии совмещены процессы мембранного фильтрования и биосорбционного окисления с помощью биологически активного порошкообразного активированного угля. Его использование в мембранном биореакторе обеспечивает глубокое удаление как легкоокисляемых, так и трудноокисляемых органических загрязнений.

Биологические процессы с использованием порошкообразного угля протекают почти на порядок интенсивнее, чем с гранулированным углем, по-видимому, за счет большей удельной поверхности порошкообразного носителя. Данная технология апробирована на природной воде рек Москвы и Яузы [6; 7].

Начиная с 2011 г. проводились исследования на природной воде р. Дон. Концентрации присутствующих в донской воде хлороформа, дихлорбромметана, дибромхлорметана и трибромметана составляют менее 1,5 мкг/л, т. е. не превышают норматив СанПиН 2.1.4.1074-01 и ГН 2.3.5.2280-07. Тем не менее, по результатам анализов на станции водоподготовки (за период 2008–2009 годов) после первичного хлорирования в воде присутствуют тригалогенметаны, суммарная концентрация которых в среднем достигает 45–50 мкг/л. Вторичное хлорирование увеличивает их содержание свыше 60 мкг/л, что превышает нормативные требования.

При отсутствии хлор- и броморганических соединений в исходной воде целесообразно применять методы, предотвращающие их образование в процессе очистки воды. «Предшественниками» образования тригалогенметанов являются загрязнения как природного происхождения (цветность, мутность, ХПК и др.), так и специ-

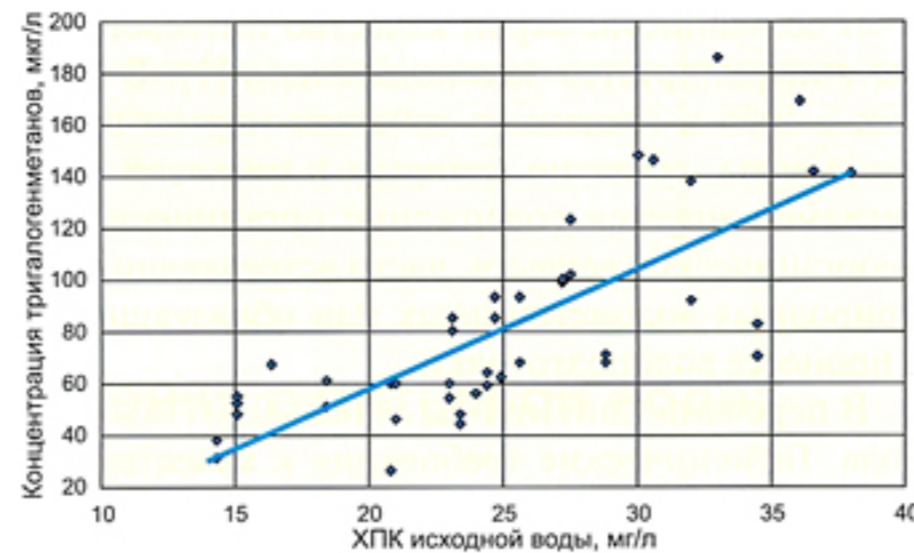


Рис. 1. Корреляционная зависимость суммарного содержания тригалогенметанов в питьевой воде от ХПК природной воды р. Дон

фические вещества антропогенного характера (нефтепродукты, пестициды, фенолы и др.).

Химический состав воды в водоисточнике непосредственно влияет на качество питьевой воды. Суммарное содержание тригалогенметанов, образующихся в процессе водоподготовки, существенным образом (коэффициент корреляции $R = 0,6$) зависит от концентрации органических загрязнений, оцениваемых по ХПК (рис. 1).

Результаты исследований, проведенных на пилотной биосорбционно-мембранной установке (БМР) производительностью до 0,5 м³/сут на воде р. Дон, показали перспективность этой технологии для предотвращения образования хлор- и броморганических соединений в питьевой воде [8].

Биосорбционно-мембранная технология особенно эффективна для устранения токсичности и канцерогенной опасности воды поверхностных водоисточников, что особенно актуально в условиях сильного антропогенного загрязнения.

Экспериментально доказано, что использование БМР в начале технологической схемы позволяет получить качество очищенной воды, удовлетворяющее требованиям СанПиН по основным загрязняющим компонентам и загрязнениям антропогенного характера.

Предварительная биосорбционно-мембранная обработка речной воды обеспечивает уменьшение при последующем хлорировании образования токсичных тригалогенметанов в 1,4–1,5 раза за счет удаления органических загрязнений (рис. 2). При времени обработки воды в биореакторе 1,1 час ХПК снижается на 56–67%, цветность – на 77–79%, перманганатная окисляемость – на 58–59%.

Следующий этап исследований был посвящен доочистке очищенной воды после предваритель-

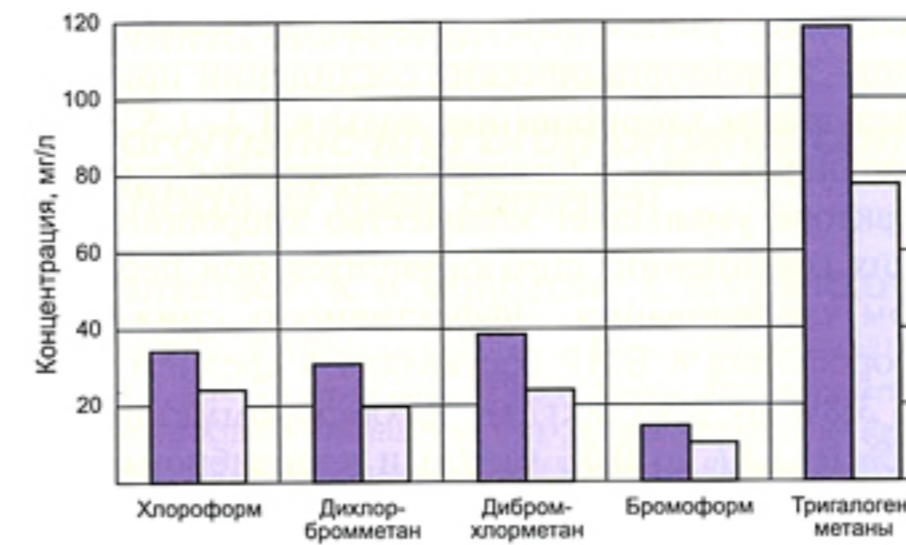


Рис. 2. Динамика изменения содержания хлор- и броморганических соединений после хлорирования воды

■ исходная вода; □ пермеат установки

ной физико-химической обработки с целью удаления хлор- и броморганических соединений, образующихся при первичном хлорировании.

Мутность исходной воды (из отстойников) за период испытаний (январь–август 2012 г.) изменялась от 0,6 до 6,8 мг/л, а в пермеате – от 0,06 до 0,36 мг/л. В среднем за весь период эксперимента мутность снижалась с 2 до 0,13 мг/л, эффективность очистки при этом составляла 91%.

Цветность воды в биореакторе в среднем снижалась с 8,9 до 5,78 град ПКШ (рис. 3), эффективность снижения цветности при этом составляла 34,3%.

Для сравнения биосорбционно-мембранной технологии с существующим на данной водочистой станции методом фильтрования были проведены анализы качества очищенной воды после БМР и фильтров. Усредненные сравни-

тельные показатели эффективности доочистки воды в БМР и традиционным способом (фильтрованием) представлены на рис. 4.

Исследования показали, что при дополнительной обработке донской воды, прошедшей предварительную физико-химическую очистку, в БМР концентрация остаточных органических загрязнений, оцениваемых по перманганатной окисляемости, снижалась в среднем с 3,6 до 2,5 мг/л, эффективность доочистки составила 35%.

Показатель ХПК исходной воды (после отстойника) в среднем составлял 6,9 мг/л, а очищенной воды после БМР не превышал 5,2 мг/л, эффективность доочистки (удаления органических загрязнений) по ХПК составляла 33%. При этом с увеличением концентрации органических загрязнений в исходной воде до 15 мг/л по ХПК эффективность очистки достигала 67%.

В то же время на фильтрах эффективность удаления органических загрязнений по ХПК составляла 19%, по перманганатной окисляемости – 9% и цветности – 10%.

Наиболее высокая степень доочистки в обоих случаях была получена по мутности. Эффективность снижения мутности в БМР составляла 91%, на фильтрах – 58%.

Таким образом, результаты сравнительных исследований по доочистке воды р. Дон после ее очистки по традиционной схеме с предварительным хлорированием показали, что доочистка воды в биосорбционно-мембранном реакторе позволяет существенно уменьшить количество хлорорганических соединений, образовавшихся при первичном хлорировании. Эффективность

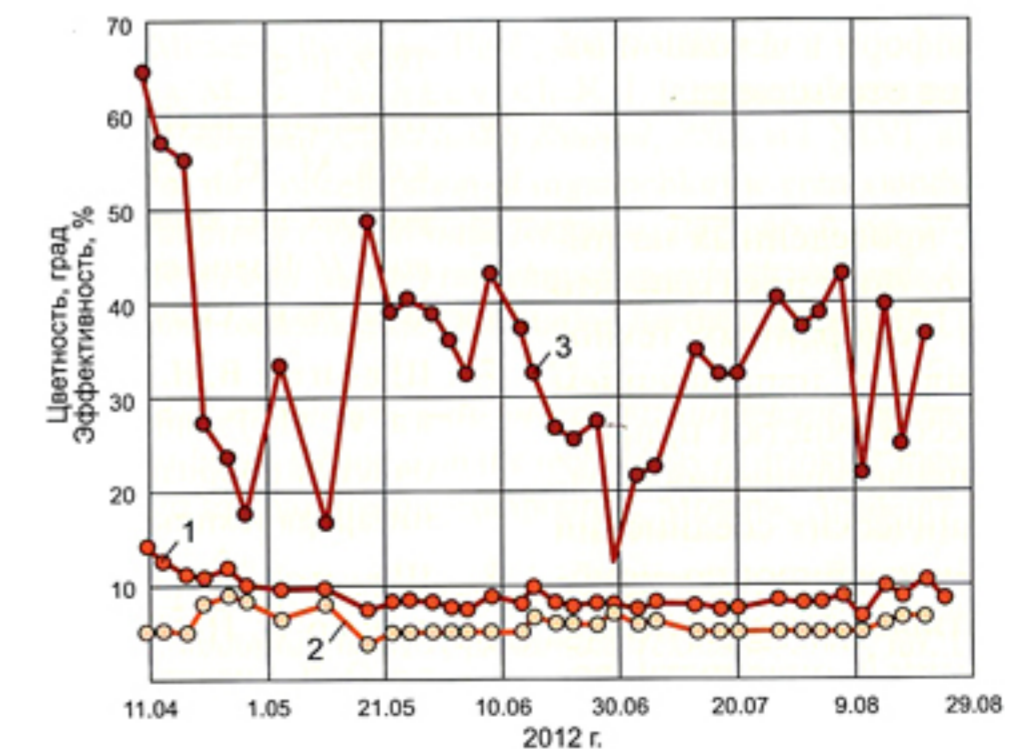


Рис. 3. Динамика снижения цветности в биосорбционно-мембранном реакторе
1 – исходная вода; 2 – пермеат; 3 – эффективность

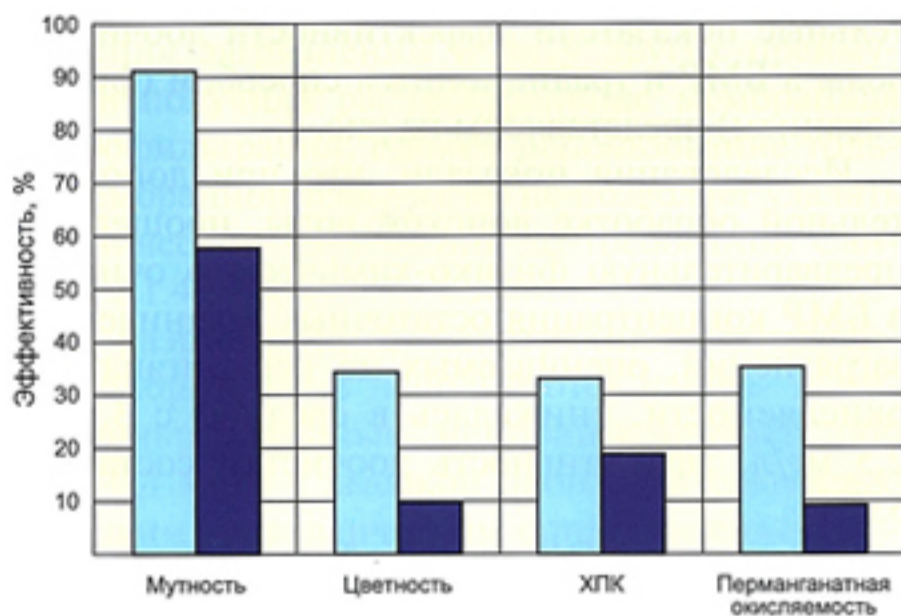


Рис. 4. Эффективность доочистки воды

■ биосорбционно-мембранный реактор; ■ фильтр

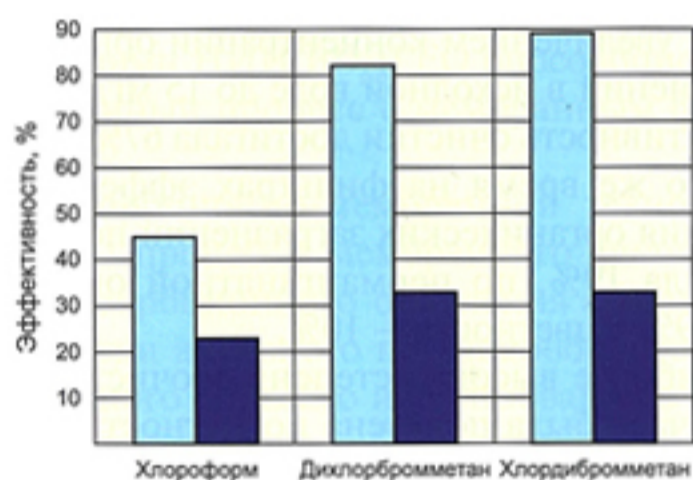


Рис. 5. Эффективность снижения концентрации хлорорганических соединений при доочистке воды

■ биосорбционно-мембранный реактор; ■ фильтр

снижения хлороформа в БМР составляла в среднем 45% (с 3,89 до 2,16 мкг/л), дихлорбромметана – 82% (с 1,47 до 0,26 мкг/л) и хлордибромметана – 89% (с 0,47 до 0,05 мкг/л), в то время как при фильтровании хлороформ удалялся на 23%, дихлорбромметан и хлордибромметан – на 33% каждый (рис. 5). Бромформ в исходной воде в этот период наблюдения отсутствовал.

Выводы

Результаты исследований, проведенных на пилотной установке на воде р. Дон, показали, что развитие биосорбционно-мембранных технологий является перспективным направлением совершенствования процессов очистки природных вод, в частности, для предотвращения образования хлор- и броморганических соединений при хлорировании воды. Биосорбционно-мембранная технология эффективна для устранения токсичности и канцерогенной опасности воды источников питьевого водоснабжения, что особенно актуально в условиях сильного антропогенного загрязнения. Предварительная биосорбционно-мембранная обработка воды р. Дон

позволяет уменьшить образование токсичных хлор- и броморганических соединений при последующем хлорировании воды в 1,4–1,5 раза. Доочистка воды в биосорбционно-мембранном реакторе уменьшает количество хлорорганических соединений, образовавшихся при первичном хлорировании. Эффективность снижения хлороформа в БМР составляла в среднем 45% (с 3,89 до 2,16 мкг/л), дихлорбромметана – 82% (с 1,47 до 0,26 мкг/л) и хлордибромметана – 89% (с 0,47 до 0,05 мкг/л), в то время как при фильтровании хлороформ удалялся на 23%, дихлорбромметан и хлордибромметан – на 33% каждый.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фомин Г. С. Вода. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам: Энциклопедический справочник. – М.: Протектор, 2010. 1008 с.
2. Кириченко В. Е., Первова М. Г., Пашкевич К. И. Галогенорганические соединения в питьевой воде и методы их определения // Российский химический журнал. 2002. Т. XLVI. № 4. С. 18–27.
3. Алексеева Л. П. Снижение хлорорганических соединений, образующихся в процессе подготовки питьевой воды // Водоснабжение и санитарная техника. 2009. № 9. С. 27–34.
4. Шурэнцэцэг Х. Качество питьевой воды при различных способах водоподготовки. Дисс. ... канд. техн. наук. – Иваново, 2009. 16 с.
5. Руководство на технологию подготовки питьевой воды, обеспечивающую выполнение гигиенических требований в отношении хлорорганических соединений. – М., АКХ им. К. Д. Памфилова, 1989. 16 с.
6. Швецов В. Н., Морозова К. М., Пушников М. Ю., Смирнова И. И. Очистка природных вод биосорбционно-мембранным методом // Водоснабжение и санитарная техника. 2007. № 11. С. 24–28.
7. Швецов В. Н., Морозова К. М., Смирнова И. И. Развитие биомембранных технологий очистки природных вод // Водоснабжение и санитарная техника. 2009. № 9. С. 64–70.
8. Швецов В. Н., Морозова К. М., Фесенко Л. Н., Скрябин А. Ю., Теремязева О. В. Биосорбционно-мембранная технология для предотвращения образования хлор- и броморганических соединений в воде р. Дон // Водоснабжение и санитарная техника. 2012. № 2. С. 7–13.