

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и энергетики
(наименование института полностью)

Кафедра «Химическая технология и ресурсосбережение»
(наименование)

18.03.02 Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии
и биотехнологии
(код и наименование направления подготовки/специальности)

Рациональное природопользование, рециклинг и утилизация отходов
(направленность (профиль)/специализация)

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА)

на тему Модернизация процесса очистки питьевой воды на ООО «АВТОГРАД -
ВОДОКАНАЛ» на фоне внедрения процесса хлораммонизации

Обучающийся

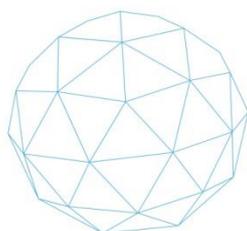
Т.В. Кавкаева
(Инициалы Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

к.п.н., доцент М.В. Кравцова
(ученая степень (при наличии), ученое звание (при наличии), Инициалы и Фамилия)

Тольятти 2023



Аннотация

Объектом исследования в представленной работе является процесс подготовки питьевой воды.

В работе представлен обзор технологии очистки и обеззараживания питьевой воды, обзор водоподготовки на базе ООО «АВТОГРАД-ВОДОКАНАЛ» и патентный обзор хлораммонизации. Рассмотрены требования к качеству питьевой воды и характеристика природной поверхностной воды Куйбышевского водохранилища. В ходе литературного обзора доказано, что применение метода хлораммонизации является наиболее оптимальным для подготовки питьевой воды на рассмотренной станции очистки воды.

В экспериментальной части представлено исследование для подбора подходящих концентраций рабочих растворов реагентов. Приведены методики определения характеристик, по которым сделаны выводы для выбора соотношения реагентов хлораммонизации. Приведена модернизированная принципиальная технологическая схема процесса подготовки воды и произведен подбор оборудования для внедряемого узла.

Выпускная квалификационная работа состоит из 67 страниц, содержит 8 рисунков и 22 таблиц, а так же, содержит 39 литературных источников.

Содержание

Введение.....	5
1 Литературный обзор	7
1.1 Требования к качеству питьевой воды	7
1.2 Характеристика природной поверхностной воды Куйбышевского водохранилища.....	11
1.3 Методы очистки питьевой воды.....	14
1.4 Методы обеззараживания питьевой воды	18
1.5 Анализ существующей технологии очистки воды на ООО «АВТОГРАД-ВОДОКАНАЛ».....	26
1.5.1 Предварительная обработка воды	27
1.5.2 Очистка воды	28
1.5.4 Стабилизация воды	31
1.5.5 Очистка воды при экстремальном загрязнении водохранилища	32
1.5.6 Производственный контроль	33
1.6 Патентный обзор технологии хлораммонизации	34
2 Экспериментальная часть.....	40
2.1 Экспериментальное определение оптимального состава реагентов	40
2.1.2 Используемое оборудование.....	41
2.1.2 Проведение испытания на определение остаточного хлора	44
2.1.3 Определение концентрации аммиака и ионов аммония	45
2.1.4 Определение хлорпоглощаемости	45
2.1.5 Определение оптимального соотношения хлор/азот аммония ...	46
2.1.6 Определение концентрации галогенсодержащих соединений ...	49
3 Технологическая часть	52
3.1 Технологический процесс хлораммонизации	52

3.2 Материальный баланс процесса	54
Заключение	61
Список используемой литературы	64

Введение

В настоящее время достаточное потребление чистой воды затруднено загрязнением источников воды и их ограниченным количеством. 60 % населения мира живет в регионах водного дефицита, где водоснабжение не может удовлетворить спрос на воду. Многие года продолжается борьба за устранение водного кризиса.

В качестве основных источников питьевой воды используются поверхностные воды, поэтому актуальной проблемой является подбор оптимальной технологии водоподготовки путем сопоставления данных о качестве воды и характеристик.

Основными загрязнителями питьевой воды являются: механические примеси, микроорганизмы, бактерии, тяжелые металлы, сульфаты, хлориды, растворенные соли.

Одним из важнейших этапов очистки воды является обеззараживание. Процесс осуществляется с целью предотвращения попадания микроорганизмов, бактерий и вирусов человеку, что может привести к трагичным последствиям. Обеззараживание питьевой воды направлено на уничтожение патогенных и условно-патогенных микроорганизмов. Применение хлораммонизации имеет преимущества по сравнению с хлорированием воды, поскольку решается проблема специфического запаха и вкуса.

Целью выпускной квалификационной работы является предложить метод оптимизации обеззараживания для повышения уровня качества питьевой воды путем внедрения процесса хлораммонизации.

Для реализации вышеназванной цели необходимо решить следующие задачи:

- Провести литературный обзор в области методов очистки и обеззараживания питьевой воды.

- Изучить технологический процесс очистки питьевой воды, осуществляемый в ООО «АВТОГРАД-ВОДОКАНАЛ».
- Провести патентный обзор технологии хлораммонизации питьевой воды.
- Предложить метод осуществления хлораммонизации.
- Провести серию экспериментов с целью определения оптимального состава реагентов для обеззараживаемой воды.
- Провести расчет материального баланса процесса обеззараживания.
- Предложить оборудование для внедрения процесса хлораммонизации.

1 Литературный обзор

Станция очистки воды входит в состав производственного комплекса сооружений водоподготовки, включающего в себя также водозаборные сооружения и водопроводные сети. Станция предназначена для подготовки питьевой воды на хозяйственно-питьевые нужды абонентов.

Для проведения контроля качества воды и испытания полученной продукции на станции функционирует «Центр аналитического контроля качества воды». Центр является аккредитованной лабораторией на техническую компетентность в установленном в РФ порядке. Все измерения проводятся в соответствии с аттестованными методиками, перечень которых установлен в ГОСТ Р 51232.

С целью обеспечения качества воды на станции круглосуточно осуществляется контроль за соблюдением нормативов технологического цикла.

Главная цель применения методов улучшения качества воды является защита потребителя питьевой воды от патогенных микроорганизмов и от примесей, которые могут не только иметь неприятные органолептические свойства, но и быть опасными для здоровья потребителя.

Основными способами улучшения качества воды являются: осветление, обесцвечивание и обеззараживание.

1.1 Требования к качеству питьевой воды

Гигиенические требования и нормативы качества питьевой воды, производимой на станции очистки воды, установлены в СанПиН 2.1.4.1074 [29].

Безопасность питьевой воды в эпидемическом отношении определяется ее соответствием нормативам по микробиологическим и паразитологическим показателям, приведенным в таблице.

Таблица 1 – Нормативы по микробиологическим и паразитологическим показателям

Показатель	Единица измерения	Нормативы
Общие колиформные бактерии	число бактерий в 100 мл	отсутствие
Общее микробное число	число бактерий в 100 мл	не более 50
Термотолерантные колиформные бактерии	число бактерий в 100 мл	отсутствие
Колифаги	число бляшкообразующих единиц в 100 мл	отсутствие
Споры сульфитредуцирующих клостридий	число спор в 20 мл	отсутствие
Цисты лямблий	число цист в 50 л	отсутствие

Безвредность питьевой воды по химическому составу определяется её соответствием нормативам по обобщенным показателям и содержанию вредных химических веществ [33, 34, 37]:

– наиболее часто встречающихся в природных водах, а также веществ антропогенного происхождения, получивших глобальное распространение (таблица 2);

– поступающих и образующихся в воде в процессе ее обработки в системе водоснабжения (таблица 2).

Таблица 2 – Обобщенные показатели качества питьевой воды и нормативы содержания вредных веществ

Показатели	Единицы измерения	Нормативы ПДК, не более	Показатель вредности ¹	Класс опасности
Обобщенные показатели				
Водородный показатель	единиц pH	в пределах 6-9	-	-
Общая минерализация (сухой остаток)	мг/л	1000 (1500) ²	-	-
Жесткость общая	градус Ж	7 (10) ²	-	-
Окисляемость перманганатная	мгО/л	5	-	-
Нефтепродукты, суммарно	мг/л	0,1	-	-
Поверхностно-активные вещества (ПАВ), анионоактивные	мг/л	0,5	-	-
Фенольный индекс	мг/л	0,25	-	-

Продолжение таблицы 2.

Показатели	Единицы измерения	Нормативы ПДК, не более	Показатель вредности ¹	Класс опасности
Неорганические вещества				
Алюминий (Al ³⁺)	мг/л	0,5	с.-т.	2
Барий (Ba ²⁺)	мг/л	0,1	-"	2
Бериллий (Be ²⁺)	мг/л	0,0002	-"	1
Бор (В, суммарно)	мг/л	0,5	-"	2
Железо (Fe, суммарно)	мг/л	0,3 (1) ²	орг.	3
Кадмий (Cd, суммарно)	мг/л	0,001	с.-т.	2
Марганец (Mn, суммарно)	мг/л	0,1(0,5) ²	орг.	3
Медь (Cu, суммарно)	мг/л	1	-"	3
Молибден (Mo, суммарно)	мг/л	0,25	с.-т.	2
Мышьяк (As, суммарно)	мг/л	0,05	с.-т.	2
Никель (Ni, суммарно)	мг/л	0,1	с.-т.	3
Нитраты (по NO ₃ ⁻)	мг/л	45	с.-т.	3
Ртуть (Hg, суммарно)	мг/л	0,0005	с.-т.	1
Свинец (Pb, суммарно)	мг/л	0,03	-"	2
Селен (Se, суммарно)	мг/л	0,01	-"	2
Стронций (Sr ²⁺)	мг/л	7	-"	2
Сульфаты (SO ₄ ²⁺)	мг/л	500	орг.	4
Фториды (F ⁻) для климатических районов: - I и II - III	мг/л	1,5 1,2	с.-т.	2
Хлориды (Cl ⁻)	мг/л	350	орг.	4
Хром (Cr ⁶⁺)	мг/л	0,05	с.-т.	3
Цианиды (CN ⁻)	мг/л	0,035	-"	2
Цинк (Zn ²⁺)	мг/л	5,0	орг.	3
Органические вещества				
^γ -ГХЦГ (линдан)	мг/л	0,002 ³	с.-т.	1
ДДТ (сумма изомеров)	мг/л	0,002 ³	-"	2
2,4-Д	мг/л	0,03 ³	-"	2
<p>Примечания</p> <p>1 Лимитирующий признак вредности вещества, по которому установлен норматив: "с.-т." - санитарно-токсикологический, "орг." - органолептический.</p> <p>2 Величина, указанная в скобках, может быть установлена по постановлению главного государственного санитарного врача по соответствующей территории для конкретной системы водоснабжения на основании оценки санитарно-эпидемиологической обстановки в населенном пункте и применяемой технологии водоподготовки.</p> <p>3 Нормативы приняты в соответствии с рекомендациями ВОЗ.</p>				

Таблица 3 – Нормативы вредных химических веществ, поступающих и образующихся в воде в процессе ее обработки в системе водоснабжения

Показатели	Единицы измерения	Нормативы ПДК, не более	Показатель вредности	Класс опасности
Хлор ¹				
- остаточный свободный	мг/л	в пределах 0,3-0,5	орг.	3
- остаточный связанный	мг/л	в пределах 0,8-1,2	"-	3
Хлороформ (при хлорировании воды)	мг/л	0,2	с.-т.	2
Полиакриламид	мг/л	2,0	"-	2
Активированная кремнекислота (по Si)	мг/л	10	"-	2
Полифосфаты (по PO ₄ ³⁻)	мг/л	3,5	орг.	3
Примечание 1 При обеззараживании воды свободным хлором время его контакта с водой должно составлять не менее 30 минут, связанным хлором - не менее 60 минут. Контроль содержания остаточного хлора производится перед подачей воды в распределительную сеть. При одновременном присутствии в воде свободного и связанного хлора их общая концентрация не должна превышать 1,2 мг/л. В отдельных случаях по согласованию с центром Госсанэпиднадзора может быть допущена повышенная концентрация хлора в питьевой воде.				

Благоприятные органолептические свойства воды определяются ее соответствием нормативам, приведенным в таблице 4.

Таблица 4 – Нормативы органолептических свойств воды

Показатели	Единицы измерения	Нормативы, не более
Запах	баллы	2
Привкус	"-	2
Цветность	градусы	20 (35)
Мутность	ЕМФ (единицы мутности по формазину) или мг/л (по каолину)	2,6 (3,5) 1,5 (2)
Примечание 1 Величина, указанная в скобках, установлена по постановлению главного государственного санитарного врача по соответствующей территории для конкретной системы водоснабжения на основании оценки санитарно-эпидемиологической обстановки в населенном пункте и применяемой технологии водоподготовки		

Радиационная безопасность питьевой воды определяется её соответствием нормативам по показателям общей α - и β -активности, приведенным в таблице 5.

Таблица 5 – Нормативы общей α - радиоактивности и β -радиоактивности

Показатели	Единицы измерения	Нормативы	Показатель вредности
Общая α - радиоактивность	Бк/л	0,1	Радиац.
Общая β - радиоактивность	Бк/л	1,0	Радиац.

1.2 Характеристика природной поверхностной воды Куйбышевского водохранилища

Для рассмотрения характеристик воды обращаемся к химическим, физическим и микробиологическим свойствам воды Куйбышевского водохранилища.

Источником водоснабжения Автозаводского района г. Тольятти является Куйбышевское водохранилище реки Волга.

Качество природной поверхностной воды в районе водозабора характеризуется физическими, химическими свойствами и гидробиологическими данными (фактические данные предоставлены лабораторией цеха ОСВ Центра аналитического контроля качества воды).

Данные характеристик приведены в таблицах 6, 7, 8 и 9.

Таблица 6 – Физические свойства природной поверхностной воды Куйбышевского водохранилища

Показатель	Единица измерения	Концентрация			
		максимальное значение		среднее значение	
		Проект	Факт	Проект	Факт
Мутность	мг/л	100-170	23,5	50	<0,5
Цветность	градус цветности	45	39	30	22
Температура летом	⁰ С	25,5	24,8	19,5	18
	⁰ С	-	6	-	1,3
зимой					
Запах	балл	отсутствие	3	отсутствие	1

Таблица 7 – Химические свойства природной поверхностной воды Куйбышевского водохранилища

Показатель	Единица измерения	Концентрация			
		максимальное значение		среднее значение	
		Проект	Факт	Проект	Факт
рН	единиц рН	-	8,8	7,5	7,9
Щелочность общая	ммоль/л	2,6	3	-	2,1
Жёсткость общая	⁰ Ж	4,2	5	-	3,5
Окисляемость перманганатная	мгО/л	13,6	9,3	9,75	7,2
Сухой остаток	мг/л	400	373	-	289
Поверхностно-активные вещества	мг/л	-	<0,025	-	<0,025
Аммония ионы	мг/л	-	0,35	-	0,26
Нитрат-ионы	мг/л	-	3,07	-	2,23
Нитрит-ионы	мг/л	-	0,05	-	0,02
Хлориды	мг/л	-	28	-	25
Сульфаты	мг/л	-	74	-	60
Фториды	мг/л	-	0,16	-	0,12
Цинк	мг/л	-	< 0,005	-	< 0,005
Медь	мг/л	-	0,0014	-	< 0,001
Свинец	мг/л	-	0,002	-	< 0,002
Железо общее	мг/л	-	0,25	-	0,123
Марганец	мг/л	-	0,0280	-	0,0152
Нефтепродукты	мг/л	-	0,012	-	< 0,011
Фенолы (общие и летучие)	мг/л	-	0,00108	-	0,00076
Алюминий	мг/л	-	0,12	-	0,08
Барий	мг/л	-	< 0,05	-	< 0,05
Бор (суммарно)	мг/л	-	< 0,05	-	< 0,05
Бериллий	мг/л	-	< 0,00002	-	< 0,00002

Продолжение таблицы 7.

Показатель	Единица измерения	Концентрация			
		максимальное значение		среднее значение	
		Проект	Факт	Проект	Факт
Кадмий	мг/л	-	< 0,0002	-	< 0,0002
Молибден	мг/л	-	< 0,001	-	< 0,001
Мышьяк	мг/л	-	< 0,005	-	< 0,005
Никель	мг/л	-	< 0,005	-	< 0,005
Ртуть (суммарно)	мг/л	-	< 0,00005	-	< 0,00005
Селен	мг/л	-	< 0,002	-	< 0,002
Стронций	мг/л	-	0,598	-	< 0,5
Хром (VI)	мг/л	-	< 0,025	-	< 0,025
Цианиды	мг/л	-	< 0,02	-	< 0,02
γ - ГХЦГ	мг/л	-	< 0,1	-	< 0,1
ДДТ	мг/л	-	< 0,1	-	< 0,1
Хлороформ	мг/л	-	< 0,0006	-	< 0,0006
2,4-Д	мг/л	-	< 0,0002	-	< 0,0002
Кремнекислота (в пересчете на кремний)	мг/л	-	3,7	-	2,8
Ортофосфаты	мг/л	-	0,26	-	0,18

Таблица 8 – Микробиологические и паразитологические данные природной поверхностной воды Куйбышевского водохранилища

Показатель	Единица измерения	Концентрация	
		максимальное значение	среднее значение
Общие колиформные бактерии	КОЕ в 100 мл	6	1,6
Общее микробное число	КОЕ в 1 мл	124	16
Термотолерантные колиформные бактерии	КОЕ в 100 мл	6	1,6
Колифаги	БОЕ в 100 мл	9	3,3
Споры сульфитредуцирующих клостридий	КОЕ в 20 мл	не обнаруж	не обнаруж
Цисты патогенных кишечных простейших	число цист в 25 мл	не обнаруж	не обнаруж
Яйца гельминтов жизнеспособные	Число яиц в 25 л	не обнаруж.	не обнаруж
Ооцисты криптоспориций	Число цист в 25л	не обнаруж.	не обнаруж
Бактерии рода Сальмонелла	Число бактерий в 1,0 л	не обнаруж.	не обнаруж
Бактерии рода Шигелла	Число бактерий в 1,0 л	не обнаруж.	не обнаруж

Таблица 9 – Радиационные показатели природной поверхностной воды Куйбышевского водохранилища

Показатели	Единицы измерения	Концентрация (среднее значение)
Удельная суммарная α - радиоактивность	Бк/кг	< 0,05
Удельная суммарная β - радиоактивность	Бк/кг	< 0,05

Массовое развитие зоопланктона в исходной воде начинается с конца апреля и достигает максимума в июне - июле в зависимости от погодных условий. С августа начинается постепенный спад. Минимальное количество зоопланктона в исходной воде наблюдается с октября - ноября до марта.

По фитопланктону: цветение начинается с конца мая и продолжается до середины сентября (в зависимости от температуры воды) с преобладанием сине-зеленых и наличием диатомовых водорослей [6, 7].

1.3 Методы очистки питьевой воды

Очистка воды подразумевает собой освобождение воды от взвесей, обработка ее до нужного уровня цветности и прозрачности [8, 35, 36, 38, 39].

Методы очистки классифицируют в соответствии с применяемыми способами, приведенными в таблице 10.

Для каждого типа примесей, подразделяемых по дисперсности, подбирается соответствующий способ удаления. По классификации примесей Кульского Л.А. примеси относятся к группам в соответствии с их характеристиками и к каждой группе применим определенный метод очистки. Классификация делит примеси на две основные группы: гомофазные и гетерофазные. Каждая из групп делится на две по размеру частиц. Классификация представлена в таблице 11 [19].

Таблица 10 – Классификация методов очистки

Метод	Объект	Способы
Механический	Взвеси	Процеживание, отстаивание, фильтрование, центрифугирование
Химический	Растворимые неорганические примеси	Применение химических реагентов для обработки природной воды с целью нейтрализации, удаления растворенных веществ, а также обесцвечивания и обеззараживания.
Физико-химический	Грубо- и мелкодисперсные частицы, коллоидные примеси, растворенные соединения.	Коагуляция, флотация, электролиз, разделение на мембранах, адсорбция, ионный обмен, флюидизация, окисление и восстановление, нейтрализация и реминерализация, обмен газ-жидкость.
Биологический	Растворенные органические соединения	С помощью микроорганизмов происходит разложение растворенных органических соединений

Таблица 11 – Классификация примесей по Кульскому Л.А.

Класс примесей	Гетерогенные (разнородные)		Гомогенные (однородные)	
	I	II	III	IV
Группа примесей				
Наименование группы	Взвеси	Коллоиды	Молекулярные растворы	Ионные растворы
Размер частиц, м	От 10^{-3} до 10^{-7}	От 10^{-7} до 10^{-8}	От 10^{-8} до 10^{-9}	От 10^{-9} до 10^{-10}
Характерные примеси	Крупная взвесь, тонкая взвесь, планктон, бактерии	Органоминеральные комплексы, гумус нерастворимый, вирусы	Органика, гумус растворимый, растворенные газы	Органика, катионы, анионы, растворенные газы
Показатели качества воды, соответствующие примесям	Мутность, коли-титр, коли-индекс	Окисляемость, цветность, бакпоказатели	Окисляемость, запахи, привкусы, БПК, ХПК	Минерализация, Жесткость, щелочность, рН

Для каждой группы примесей применимы определенные методы очистки. Распределение способов очистки приведено в таблице 12.

Таблица 12 – Способы очистки воды в зависимости от присутствующей группы примесей.

Группа примесей	Процессы	Способы очистки
I	Осветление Обеззараживание	1) Механическая очистка воды от примесей <ul style="list-style-type: none"> • Отстаивание • Центрифугирование • Флотация • Фильтрация 2) Физико-химическая очистка воды от примесей – агрегация 3) Бактерицидная очистка воды от примесей. <ul style="list-style-type: none"> • Обработка воды окислителями • Обработка воды ионами тяжелых металлов • Облучение воды ультрафиолетовыми лучами, ультразвуком, ионизирующими излучениями. • Термообработка 4) Биологическая очистка воды от примесей заключается в разведении рыб и моллюсков для уничтожения водорослей и планктона
II	Обесцвечивание Окисление органики Обеззараживание.	1) Физико-химические: <ul style="list-style-type: none"> • Агрегация • Адсорбция. • Воздействие сильными окислителями 2) Уничтожение вирусов 3) Биохимическая очистка воды от примесей
III	Окисление органики Дезодорация Дегазация	1) Физико-химические <ul style="list-style-type: none"> • Окисление органических примесей. • Адсорбция • Экстракция • Эвапорация • Ультрафильтрация 2) Аэрирование <ul style="list-style-type: none"> • Барботаж • Разбрызгивания воды в атмосфере. 3) Биохимическая очистка.
IV	Деминерализация Опреснение Обессоливание Регулирование pH Обезжелезивание	1) Физико-химические <ul style="list-style-type: none"> • Обработка реагентами • Ионный обмен • Электролиз воды • Обратный осмос 2) Физические методы <ul style="list-style-type: none"> • Термический • Дистилляция • Вымораживание • Магнитная обработка 3) Биохимическая очистка воды

По порядку использования методов очистки алгоритм процесса очистки питьевой воды может быть представлен в виде схемы 1.



Рисунок 1 – Схема последовательного применения методов очистки питьевой воды

Процесс очистки питьевой воды подразделен на четыре основные этапа обработки: предварительная, первичная, вторичная и глубокая.

1.4 Методы обеззараживания питьевой воды

Качество питьевой воды при централизованном водоснабжении зависит от качества воды источников, условий расположения мест водозабора и выпуска сточных вод, правильности организации зон санитарной охраны и выполнения в них соответствующего режима, технологий очистки и обеззараживания воды, а также от санитарно-технического состояния всех элементов систем водоснабжения и водоотведения [17].

В ходе процесса обеззараживания воды происходит уничтожение микроорганизмов и вирусов с целью соответствия воды нормам для употребления в бытовых нуждах. Обеззараживание воды способно удалить до 98 % микроорганизмов и вирусов, для более глубокой обработки необходимо использовать специальные методы обеззараживания. Для природной воды обеззараживание требуется всегда и происходит с точным контролем очистки. Для подземных вод обеззараживание проводится в случае необходимости по микробиологическому анализу [15].

Вода подразделяется на пять категорий в соответствии с международными стандартами:

- вода имеет привкус, запах и окраску;
- в воде отсутствуют токсические вещества, вредные для здоровья и придающие воде привкусы и запахи;
- вода содержит небольшое количество вредных веществ;
- вода содержит возбудителей инфекционных заболеваний;
- вода содержит ядовитые или очень ядовитые, канцерогенные или радиоактивные вещества.

Для обеззараживания воды в основном применяют методы, которые можно отнести на три группы [13]:

- химические (использование окислителей различной природы);
- физические (использование излучения различной природы);

– физико-химические (использование фильтрации, коагуляции, флотации и сорбции).

В России в основном применяются два способа обеззараживания: обработка ультрафиолетовым излучением и обработка окислителями. В настоящее время станции очистки воды производят очистку от механических и химических примесей и от микроорганизмов. Но очистные сооружения, несмотря на высокую эффективность, производят сброс неочищенных или недостаточно очищенных сточных вод.

Наиболее распространенным способом обеззараживания воды является применение хлорирования. Для осуществления данного способа применяют как газообразный хлор, так и соединения хлора, такие как оксид и соли. Применение хлорной извести и гипохлорита кальция в настоящее время снижается, так как применение данных веществ не дает эффективности в большом объеме воды и приводит к загрязнению воды веществами, которые образуются при данном методе очистки [12].

Использование данного способа обеззараживания эффективно устраняет микроорганизмы, присутствующие в воде, однако сохраняется вирусологическая опасность воды. Кроме того, недостатком данного метода является образование побочных продуктов, таких как тригалогенметанов, хлорфенола, нитрохлорбензолов и других органических соединений. Также при хлорировании воды образуются хлорамины способные вызывать физиологические проблемы у водных организмов при малых концентрациях. Данный недостаток влечет за собой необходимость жесткого контроля безопасности воды.

В целях установления показаний для хлорирования воды источников, используемых для хозяйственного водоснабжения, а также для разработки основных положений по режиму хлорирования, производится предварительное санитарное и лабораторное обследование водоисточника, выполняемое в соответствии с программой, предусмотренной действующими нормативами.

При хлорировании воды некоторых источников, преимущественно открытых, могут возникнуть затруднения, связанные с необходимостью получения надлежащего эффекта обеззараживания и в то же время соответствия воды гигиеническим требованиям в отношении органолептических свойств (запаха и вкуса). В таких случаях применяется тот или иной из специальных приемов обеззараживания, к которым относятся следующие [9]:

- двойное хлорирование, т.е. введение хлора предварительно до очистных сооружений во всасывающие водоводы первого подъема (обычно в дозах 3-5 мг/л) и окончательно после фильтров (обычно в дозах 0,7-2 мг/л); используется при высокой цветности исходной воды, при повышенном содержании в ней органических веществ и планктона;

- хлорирование с преаммонизацией, т.е. введение в воду аммиака или его солей непосредственно перед введением хлора (обычно при соотношениях доз аммиака и хлора 1:4, 1:10). При этом обеззараживание обеспечивается за счет связанного хлора (хлораминов). Метод используется для предупреждения специфических запахов, возникающих после обработки воды хлором. Припреаммонизации контакт воды с хлором должен быть не менее 1 ч.;

- перехлорирование, т.е. введение доз хлора 10-20 мг/л с последующим связыванием избытка хлора; применяется в случаях вынужденного использования водоисточников, бактериальное загрязнение которых превышает установленный предел, когда среднее количество кишечных палочек составляет более 10000 в 1 л воды, взятой в точке водозабора. Кроме того, применяется во избежание появления хлорфенольного запаха при наличии в исходной воде фенолов;

- хлорирование послепереломными дозами, т.е. с учетом точки перелома на кривой остаточного хлора; при этом обеззараживание воды производится свободным хлором, который значительно эффективнее

связанного хлора (хлораминов); применяется главным образом в случаях высокого бактериального загрязнения исходной воды;

– использование двуокиси хлора также рекомендуется для повышения эффективности обеззараживания и предупреждения специфических запахов в воде.

Обеззараживание воды также может проводиться комбинацией известных окислителей. Таким образом используется технология, которая основана на использовании раствора смеси окислителей, которые производятся путем электролиза. Но в данном случае недостатки применения окислителей сохраняются, что требует тщательного контроля процесса очистки и очищенной воды [4, 5].

Озонирование также применимо для обеззараживания воды. Процесс применения озона для обеззараживания заключается в применении его смеси с газами или воздухом. Озон реагирует в достаточно мягких условиях с примесями, содержащимися в воде. Озон легко взаимодействует как с органическими, так и с неорганическими примесями. Высокая реакционная способность препятствует проявлению обеззараживающего эффекта и снижает эффективность его использования. По данной причине озонирование проводят трижды: после предварительной фильтрации, после нейтрализации и для заключительного этапа обеззараживания. В таком случае эффективность использования озона для обеззараживания питьевой воды выше, чем при однократном его использовании. Для проведения озонирования используют генераторы озона и узлы смешивания озонозодушной смеси с обрабатываемой водой. Эффективность использования озонирования подтверждается мировым опытом. Озон обладает сильным бактерицидным действием, хорошо окисляет органические и неорганические примеси [16]. Недостатками данного способа являются:

– озонирование является достаточно энергоемким процессом,
– озон разлагается в течение короткого времени (менее 1 часа), что требует повторного обеззараживания воды, поскольку протяженность

водопроводов в большинстве городов достаточно длинная и вода протекает более 1 часа – метод является не эффективным при расположении потребителя вдалеке от станции очистки воды [3].

Кроме соединений хлора, так же используются другие галогены, такие как бром и йод. Кроме того, высокой окислительной способностью обладают межгалогидные соединения, например хлорид брома. При контакте с водой хлорид брома образует гипобромовую кислоту, которая взаимодействует с аммиаком с образованием аминов. Несмотря на более высокую активность данных соединений по сравнению с хлорированием, они не используются в широком применении ввиду возможного образования галогенпроизводных, имеющих токсичное действие.

Распространенным окислителем является перманганат калия. Реактив взаимодействует как с органическими соединениями, так и с неорганическими. Данная реакционная активность перманганата калия препятствует проявлению бактерицидных свойств в должном объеме, что снижает эффективность действия. В результате действие перманганата калия ниже, чем у соединений хлора и при озонировании.

Наиболее перспективным методом обеззараживания воды является аммонизация. Метод заключается в ведении реагента, содержащего аммоний, и реагента, содержащего хлор. При этом происходит связывание хлора в хлорамины. Такие соединения имеют меньшую реакционную способность, поэтому хлорпоглощаемость связанного хлора в воде гораздо меньше, чем свободного. Так же по причине низкой реакционной способности по отношению к примесям хлорамины эффективнее обеззараживают воду. Важным преимуществом использования аммонизации является способность консервации остаточного хлора в резервуарах хранения и водоводах. Применение хлораммонизации как первичной очистки является удачным решением, особенно, если станция очистки воды расположена далеко от места водозабора. При применении данного метода снижается загрязнение воды

продуктами жизнедеятельности микроорганизмов, что борется с привкусом и запахом воды.

Использование аммонизации способствует меньшему образованию тригалогенметанов, так как они образуются при контакте хлора с гуминовыми и фульвокислотами.

Однако во время процесса хлораммонизации образуется гидразин. Гидразин относится к 1 классу опасности и необходим контроль за содержанием его в воде. В работе Колесниковой О.О. произведено моделирование процесса образования гидразина в системах водоснабжения. Результаты полного факторного эксперимента согласуются с экспериментальными данными. Результаты исследования показывают отсутствие превышения ПДК, но необходимо учитывать влияние бытовых водоочистных устройств [14].

Использование хлораммонизации питьевой воды является способом обеспечить сохранение обеззараживающего эффекта на большой протяженности водопроводов [1, 2, 31].

Хлорамины образуются при взаимодействии иона гипохлорита и иона аммония (рисунок 2, уравнение 1). Далее в зависимости от концентраций ионов и значений рН среды могут образовываться монохлорамины, дихлорамины и трихлорамины (рисунок 2, уравнение 2). Полихлорамины являются неустойчивыми соединениями и разлагаются. При повышении рН на уровень более 8 приводит к образованию монохлорамина из дихлорамина. При нагревании или при действии излучения хлорамины разлагаются с образованием азота и хлора. В воде хлорамины подвергаются гидролизу с образованием аммиака и гипохлорной кислоты (рисунок 2, уравнение 3 и 4).

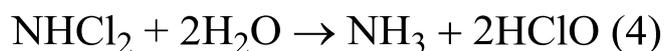
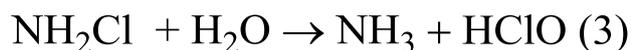
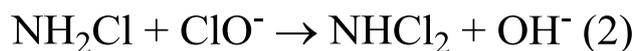


Рисунок 2 – Схема протекающих реакций

Хлорамины не являются окислителями, в то время как продукты гидролиза проявляют свойства окислителей. Таким образом в воде постоянно присутствуют незначительные количества форм активного хлора, которые не интенсивно взаимодействуют с органическими примесями в воде, сохраняя при этом обеззараживающий эффект.

Хлорпоглощаемость воды при использовании связанных форм хлора снижается по сравнению с использованием свободных форм хлора, что снижает расходы хлорирующего агента. Образование хлораминов обеспечивает консервацию активной формы хлора для обеззараживания воды, поскольку при гидролизе высвобождается небольшое количество ионов, которые расходуются в основном на обеззараживание, а не на взаимодействие их с примесями. Таким образом обеспечивается пролонгированность обеззараживающего свойства данного метода.

Оптимальное соотношение реагентов хлораммонизации определяется методом пробного хлорирования, поскольку для каждой точки водозабора качество исходной воды отличается, что требует индивидуального подбора соотношения. Кроме того, соотношение реагентов может меняться в течение года, что требует контроля поступающей воды для более точного подбора соотношения используемых реагентов. При равных условиях наиболее эффективным является большее соотношение, поскольку свободный хлор взаимодействует с большим количеством примесей, а большая концентрация хлораминов способствует увеличению продолжительности срока

обеззараживания воды и, соответственно, обладает большей бактерицидной активностью.

На рисунке 3 приведен график зависимости содержания остаточного хлора от дозы хлора. По графику видно, что при увеличении дозы хлора до 2,5 мг/л наблюдается увеличение концентрации монохлорхлораминов, а затем снижение, и увеличение концентрации дихлораминов. Исходя из графика можно предположить, что выбор дозы хлора для обеззараживающего эффекта необходимо делать в соответствии с участком увеличения остаточного хлора [26].

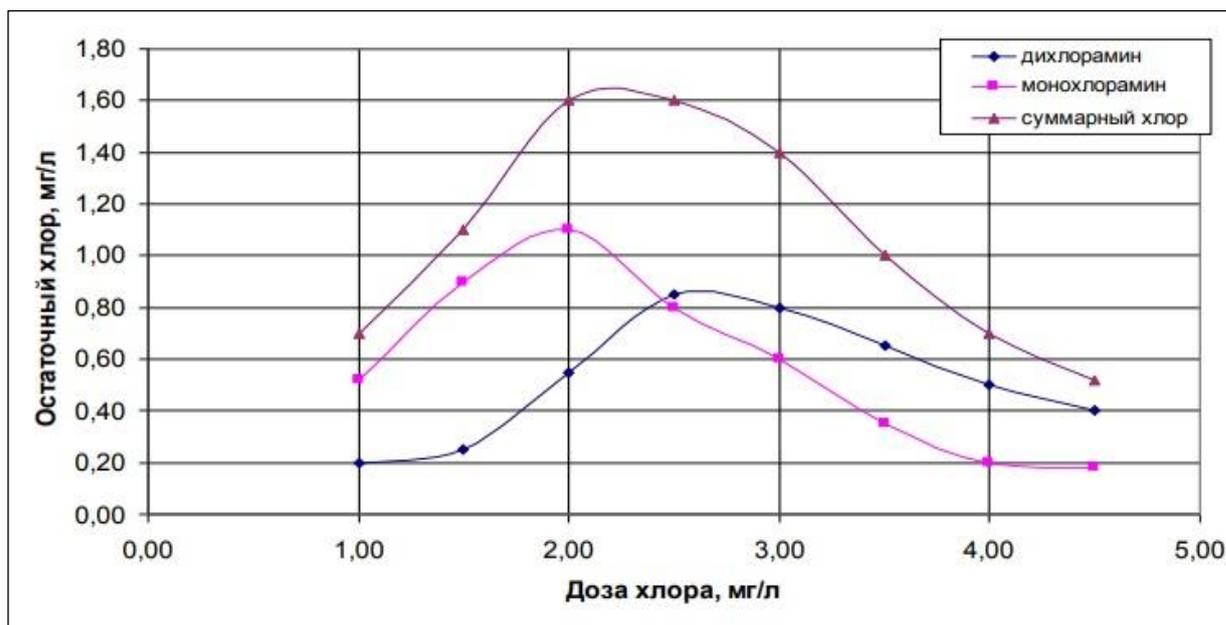


Рисунок 3 – Изменение концентрации общего хлора, моно- и дихлораминов в зависимости от дозы хлора (Дам=0,3 мг/л)

Применение хлораммонизации вместо первичного хлорирования является наиболее удачным решением вместо первичного на станциях очистки воды поверхностных источников водоснабжения, особенно если станция очистки воды расположена далеко от водозабора, и вода подается на нее по длинным трубопроводам. Вследствие этого снижается загрязнение воды продуктами жизнедеятельности микроорганизмов, придающими воде неприятные запах и привкус. Также, в случае вод, загрязненных гуминовыми

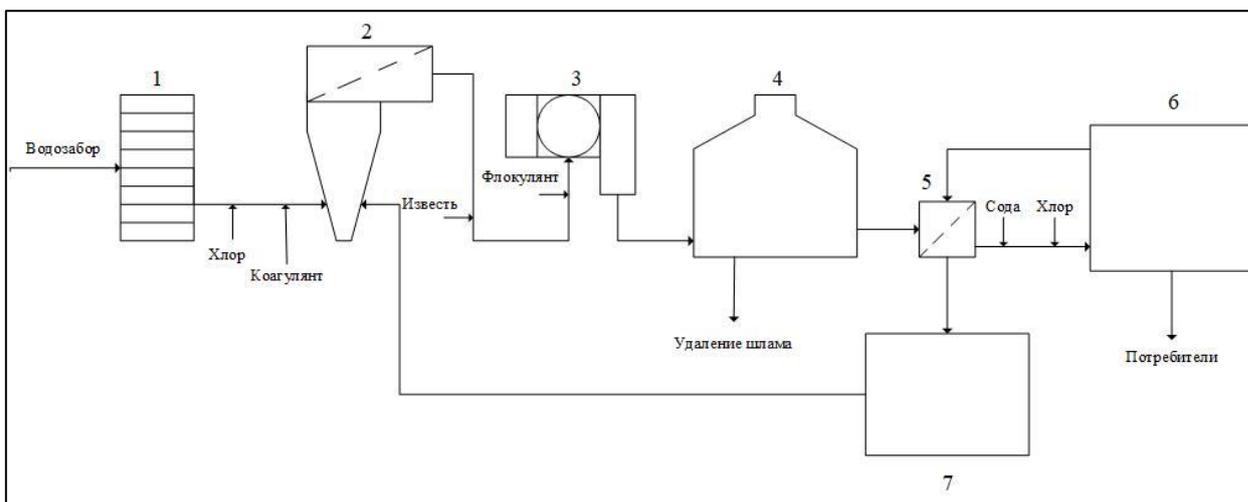
и фульвокислотами, в протяженных трубопроводах при большом времени контакта хлора с загрязнениями происходит образование высоких концентраций токсичных тригалометанов, в частности хлороформа. При хлораммонизации образуется значительно меньше хлорорганических соединений [10].

Таким образом, хлораммонизация воды дает следующие преимущества:

- способствует снижению расхода хлорирующего агента,
- способствует меньшему образованию побочных продуктов хлорирования,
- способствует увеличению периода действия эффекта обеззараживания воды.

1.5 Анализ существующей технологии очистки воды на ООО «АВТОГРАД-ВОДОКАНАЛ»

Технологическая схема приготовления питьевой воды, действующая на станции очистки воды ООО «АВТОГРАД-ВОДОКАНАЛ», представлена на рисунке 4.



1 – УФ-комплекс; 2 – Смеситель; 3 – Водораспределительный узел; 4 – Горизонтальный отстойник; 5 – Двухслойный фильтр; 6 – Резервуар чистой воды; 7 – Станция повторного использования воды

Рисунок 4 – Технологическая схема ООО «АВТОГРАД-ВОДОКАНАЛ»

Первоначально происходит воды посредством ультрафиолетовых установок (УФ – комплекс). Далее осуществляется подача хлорной воды в трубопроводы перед смесителями (при отключении УФ - установок и при ситуациях, связанных с резким ухудшением качества исходной воды Куйбышевского водохранилища). Далее происходит химическая обработка воды (подача коагулянта, флокулянта, известкового молока, кальцинированной соды) и двухступенчатая очистка воды на горизонтальных отстойниках (коагуляция, отстаивание, осветление) и скорых фильтрах (филтрация). Далее происходит вторичное обеззараживание хлорной водой в резервуарах чистой воды (РЧВ). В конце процесса – поступление чистой питьевой воды в резервуары чистой воды.

1.5.1 Предварительная обработка воды

Первичная обработка воды, поступающей с водозабора, производится ультрафиолетовым облучением. Вода обеззараживается УФ – комплексом, состоящим из 16 установок ультрафиолетового обеззараживания воды УДВ-1000/288, производительностью до 1100 м³/час каждая, смонтированных в

блоки по 4 установки на 4-х технологических ветках. Каждая установка может включаться и выключаться индивидуально.

Установка УДВ-1000/228 состоит из камеры дезинфекции, блока пускорегулирующей аппаратуры и автоматики. Камера дезинфекции представляет собой емкость из нержавеющей стали. Между стенками в защитных кварцевых трубках установлены бактерицидные лампы. Вода подается в камеру дезинфекции через входные отверстия, обтекает кварцевые трубки и под воздействием ультрафиолетового облучения расположенных в них ламп, обеззараживается.

1.5.2 Очистка воды

Для осветления и обесцвечивания воды, удаления из воды коллоидно-дисперсных примесей используется коагулирование. Коагуляция применяется для удаления взвешенных коллоидных частиц, которые могут придавать воде неприятный вкус, цвет, запах, повышенную мутность. При добавлении коагулянта в воду он вступает в реакцию гидролиза с образованием малорастворимых оснований.

Полнота реакции гидролиза имеет большое значение для эффективности коагуляции водообработки и для уровня качества очищаемой воды. Полнота гидролиза повышается по мере разбавления раствора и при увеличении температуры и рН. Величина рН, при которой гидроокись алюминия имеет минимальную растворимость, находится в пределах значений рН 6,5-7,8. Осаждение гидроокиси алюминия, сорбирующей на своей поверхности частицы примесей, начинается при рН-3 и достигает полноты при рН-7. Далее с повышением рН осадок гидроокиси алюминия начинает растворяться, что достигает наибольших размеров при рН-8,4. Коагуляция воды ведется круглогодично.

Для приготовления коагулянта существует 3 растворных бака ёмкостью по 40 м³ каждый, 12 рабочих резервуаров – хранилищ ёмкостью по 300 м³ каждый, которые обеспечивают 30-ти дневный запас коагулянта, 4 рабочих бака ёмкостью 35 м³ каждый. Раствор коагулянта дозируется

насосами-дозаторами в трубопроводы перед смесителями в смесительных №1 и №2 соответственно.

Расчетные дозы реагентов устанавливают в зависимости от качества воды в источнике водоснабжения. Из-за сложности определения факторов коагуляции в лабораторных условиях проводят пробное коагулирование с 4-10 различными дозами. Фактическая доза коагулянта определяется по оптимальной дозе, дающей наилучший эффект очистки воды.

Для интенсификации процесса коагуляции и последующего осаждения взвесей применяются флокулянты, которые представляют собой высокомолекулярные вещества.

Механизм действия флокулянтов заключается в адсорбции его молекул на частицах взвеси и хлопьях коагулянта с образованием полимерных мостиков, связывающих частицы между собой в крупные и прочные агрегаты. Так как процесс этой адсорбции происходит очень быстро, то добавка флокулянтов при коагулировании приводит к ускоренному образованию крупных и плотных хлопьев, осаждающихся со значительной скоростью. В результате, время, требуемое для осветления воды, резко сокращается.

Для приготовления флокулянта установлено 4 мешалки емкостью по 2 м³ и раствороно - рабочие баки объемом 21 м³ каждый, в количестве 2 шт.

Полнота перемешивания флокулянта и его концентрация определяется вискозиметрическим методом лабораторным путем. Дозирование происходит при помощи насосов-дозаторов марки 2-ДА (1 шт.), ДДМ (1 шт.), НДР 1250/6 К14А (2 шт.) в трубопроводы перед распределительными каналами. Всего установлено 4 насоса-дозатора.

После выхода из горизонтальных отстойников вода поступает на фильтры, где проходит последнюю стадию очистки. Фильтр представляет собой железобетонный резервуар, загруженный слоями гравия и фильтрующего материала (дробленый керамзит или опоки дробленые модифицированные ОДМ-2Ф, или кварцевый песок).

Скорые фильтры предназначены для удаления взвешенных и коллоидных веществ после укрупнения их коагулированием в прочные агрегаты, задерживаемые зернистой фильтрующей загрузкой. При фильтровании воды сверху вниз на скорых фильтрах осветление воды достигается в результате двух одновременно протекающих процессов – задержания наиболее крупных частиц взвеси в пленке на поверхности фильтрующего слоя и абсорбции скоагулированных более мелких частиц поверхностью зерен фильтрующего слоя. Кроме взвешенных веществ фильтры должны задерживать большую часть микроорганизмов, микрофлоры и понижать цветность воды до 20° и менее. После фильтрования мутность воды не должна превышать 1,5 мг/л.

1.5.3 Обеззараживание воды

Для вторичного обеззараживания воды применяется хлорирование хлорной водой.

Для установления дозы хлора, необходимой для окисления и обеззараживания воды, в лабораторных условиях определяется хлоропоглощаемость исходной воды. После 30-минутного контакта активного хлора с исходной водой определяется остаточный хлор. Рабочей дозой для хлорирования воды является та, которая после 30-минутного контакта дает удовлетворительные результаты по цветности и остаточному хлору.

Ведение технологического процесса хлорирования заключается в бесперебойном поддержании заданной дозы хлора в воде. Это достигается следующими мероприятиями:

- контроль остаточного хлора в питьевой воде – каждый час (лабораторные испытания);
- правильная дозировка хлора, основанная на определенной дозе хлора в зависимости от объема поступающей речной воды на сооружения (аппаратчик определяет текущий расход хлора по ротаметру, регулировка расхода хлора осуществляется регулировочными вентилями (тип 15С13БК);

- своевременная смена отработанных контейнеров с хлором. На время смены контейнера в работу должен пускаться резервный контейнер.

- тщательный уход за оборудованием, предотвращение аварий или быстрая их локализация и ликвидация.

Из хлордозаторной реагентного хозяйства хлорная вода подается в каждый трубопровод фильтрованной воды перед резервуарами питьевой воды, а также в трубопроводы перед смесителями (при отключении УФ – установок и при ситуациях, связанных с резким ухудшением качества исходной воды Куйбышевского водохранилища).

При необходимости вводится дополнительное хлорирование технологической цепочки.

Фактическая доза хлора в питьевой воде определяется ежедневно лабораторией цеха ОСВ ЦАККВ.

1.5.4 Стабилизация воды

Стабилизация воды – процесс водоподготовки, направленный на предотвращение коррозии и отложений карбоната кальция в трубопроводах, оборудовании и аппаратах. Вода считается стабильной, если она не вызывает растворения карбоната кальция и не выделяет его. Процессы установления углекислотного равновесия протекают самопроизвольно и объясняют причины нестабильности воды.

Определяется стабильность по формуле 1, как разность между водородным показателем pH воды и его равновесным значением pH_s (индекс насыщения Ланжелье): если индекс насыщения равен нулю, то вода стабильна, если водородный показатель меньше равновесного, вода становится коррозионно-активной, если больше равновесного – выпадают в осадок карбонаты кальция и магния.

$$I = pH - pH_s, \quad (1)$$

где I - индекс насыщения Ланжелье; pH – фактический водородный показатель воды; pH_s - водородный показатель насыщения воды карбонатом кальция – отвечающий равновесному состоянию.

Исходная вода Куйбышевского водохранилища имеет отрицательный индекс насыщения, поэтому необходима стабилизационная обработка её известковым молоком, кальцинированной содой, которые используются в виде раствора не более 5 % концентрации. Для приготовления растворов известкового молока существует 4 бака - хранилища объемом 72 м^3 каждый и 3 рабочих бака объемом 35 м^3 каждый. Для приготовления растворов соды существует 1 бак – хранилище объемом 72 м^3 и 1 рабочий бак объемом 35 м^3 .

В баки – хранилища и растворные баки подаются воздух для перемешивания и вода для разбавления растворов реагентов.

Растворы известкового молока и кальцинированной соды дозируются насосами-дозаторами:

- в трубопроводы после смесителей (раствор известкового молока);
- во второй трубопровод фильтрованной воды перед резервуарами №1 и №2 хозяйственно-питьевой воды (раствор кальцинированной соды).

1.5.5 Очистка воды при экстремальном загрязнении водохранилища

Исходная вода в районе водозабора характеризуется низким уровнем постоянных фоновых примесей, 1 - 2 раза в год имеют место пиковые загрязнения водоисточника органическими веществами техногенного происхождения, что связано с паводками или аварийными ситуациями в зоне водозабора.

На основе опытно-промышленных исследований НИИ ВОДГЕО г. Москвы выполнен монтаж установки технологической схемы обработки воды порошкообразным сорбентом для повышения барьерной роли очистных сооружений с целью обеспечения нормативного качества питьевой воды.

На станции очистки воды в качестве реагента для повышения барьерной роли по отношению к токсичным органическим примесям

техногенного генезиса, таким как нефтепродукты, СПАВ, фенолы и другие, применяется порошкообразный активированный уголь (ПАУ).

Технологическая схема обработки воды порошкообразными сорбентами:

- поставка сорбента ПАУ в специальных транспортно - технологических контейнерах (КТТ), обеспечивающих полную чистоту ПАУ;

- подготовка ПАУ к работе непосредственно в КТТ, растворных и рабочих баках, замачивание и приготовление пульпы ПАУ с концентрацией от 18 % к 10 % и к 1 %;

- дозирование рабочего 1 % -го раствора ПАУ в виде пульпы и введение его перед смесителями и перед фильтрами: при содержании органических примесей в обрабатываемой воде до 2 ПДК вводится сорбент с дозой 10 мг/л, от 2 до 5 ПДК доза сорбента – 15 мг/л, от 5 ПДК и выше доза сорбента – 20 мг/л;

- контакт ПАУ с обрабатываемой водой для извлечения из нее токсичных примесей. Введением ПАУ перед смесителями удаляются крупномолекулярные техногенные примеси (нефтепродукты, СПАВ), низкомолекулярные примеси (фенолы, хлорорганические соединения) удаляются вводом ПАУ перед фильтрами.

1.5.6 Производственный контроль

Целью производственного контроля является обеспечение безопасности и безвредности питьевой воды путём обеспечения соблюдения санитарных правил и нормативов, организации и осуществления контроля за их соблюдением.

Установление факта соответствия питьевой воды нормативным требованиям, предъявляемым к качеству питьевой воды законодательством Российской Федерации в области обеспечения санитарно-эпидемиологического благополучия населения проводится по результатам лабораторных исследований.

Лабораторный контроль качества воды и входной контроль поступающих реагентов проводится по «Программе производственного контроля качества питьевой воды, воды природной поверхностной – источника централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения», согласованному с начальником территориального отдела управления Роспотребнадзора по Самарской области в г.о. Тольятти.

Дополнительно выполняется анализ хлоропоглощаемости, пробная коагуляция, стабильность природной и питьевой воды, определение остаточного хлора и санитарно-микробиологические анализы при дезинфекции отстойников, резервуаров после отмывки, чистки, ремонта и фильтров после обработки хлорной водой фильтрующего слоя.

Производственный контроль проводится на всех стадиях обработки воды, для отбора проб воды установлены пробоотборные краны.

Систематический анализ результатов производственного контроля направлен на своевременное обнаружение нарушений в технологии очистки воды, предупреждение поступления потребителю питьевой воды, не отвечающей по своим показателям требованиям СанПиН 2.1.4.1074, и интенсификацию работы станции в целом.

1.6 Патентный обзор технологии хлораммонизации

Изобретения, описанные в патентах по очистке воды, содержат способы очистки, которые относятся к обеззараживанию используемых природных поверхностных вод в хозяйственно-питьевых целях. Также данные способы очистки могут использоваться с целью пролонгирования бактерицидного действия хлора и снижения количества побочных продуктов хлорирования.

Технология обеззараживания питьевой воды с применением хлораммонизации получила большое распространение на станциях водоподготовки за рубежом и в России, о чем свидетельствуют множество

публикаций в технической литературе. Опытом внедрения технологии хлораммонизации делятся водоканалы: Москвы, Тюмени, Новосибирска и других городов [1, 11, 18, 27, 28, 30–32].

В патенте США № US6315950B1 описан метод контроля хлорирования сточных вод и метод хлораммонизации питьевой воды. В данном патенте способ заключается в контроле мохлорамина путем добавления индикатора, с помощью которого определяется концентрация методом колориметрического анализа. Данный метод анализа, согласно патенту, применим и к сточным водам, и к питьевой воде. Обеззараживание воды осуществляется путем образования монохлорамина в присутствии аммиачного азота в массовом соотношении к хлору ~1:5 [20].

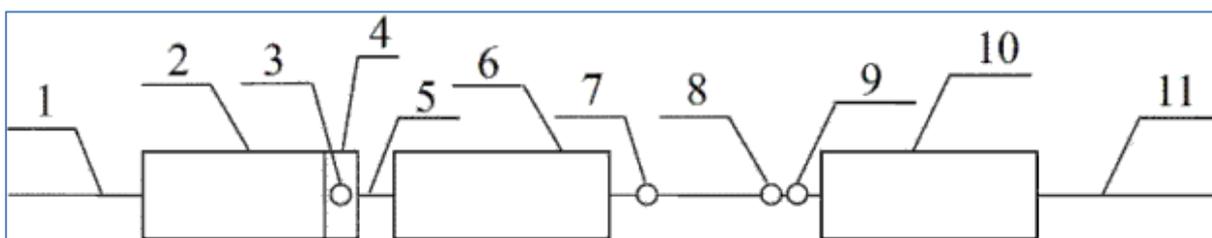
Еще один сложный и многостадийный способ управления процессом хлораммонизации описан в патенте США № US6881583B2, в данном случае оптимизация соотношения хлора и аммиака производится путем сравнения концентраций высших хлораминов с водным раствором аммиака. Концентрация аммиака определяется пересчетом через содержание монохлорамина [21].

В патенте США № US7332076B2 описан способ обеззараживания воды с помощью нескольких дезинфицирующих средств, которые поступают в реактор полного перемешивания, где осуществляется первичное обеззараживание. Способ заключается в добавлении аммиака с получением аммиачной воды, а затем перемешивание аммиачной воды со свободным хлором, в результате чего получают воду первичного обеззараживания. Массовое соотношение хлора и аммиака, используемое в данном патенте, находится в диапазоне от 3:1 до 10:1 и зависит от конкретного применения процесса. Так авторы указывают, что для обеззараживания питьевой воды оптимально использование соотношения от 3,5:1 до 4,5:1 [22].

В патенте Китая № CN1583591B2 описан процесс очистки и обеззараживания воды путем добавления хлора в течение 5 – 30 мин и далее добавления аммиака с целью преобразования свободного хлора в хлорамины

для последующего обеззараживания воды. Метод подразумевает установку точки хлорирования воды перед входом в бассейн чистой воды, в котором установлены трубы аммонификации. В данном патенте соотношение хлора и аммиака составляет 4:1 [23].

В патенте Китая №CN102659266А описан контроль побочных продуктов обработки и обеззараживания питьевой воды. Обеззараживание рассматривается способом введения аммиачного азота с целью преобразования хлора в хлорамин. В данном патенте рассматривается метод, в котором подача аммиачного азота осуществляется после хлорирования воды. Используемое соотношение хлора к аммиачному азоту составляет от 3:1 к 5:1. Технологически хлорирование и добавление аммиака осуществляется до подачи воды в бассейн чистой воды, что подразумевает образование хлораминов. Технологическая схема процесса представлена на рисунке 5 [24].



1 – Подача воды из водозабора; 2 – Отстойник; 3 – Первая точка подачи хлора; 4 – Сборный канал отстойника; 5 – Выходная труба отстойника; 6 – Фильтрующий резервуар; 7 – Вторая точка подачи хлора; 8 – Третья точка подачи хлора; 9 – Точка подачи аммиачного азота; 10 – Бассейн чистой воды; 11 – Подача чистой воды.

Рисунок 5 – Технологическая схема по процессу патента №CN102659266А

По процессу хлораммонизации в ходе поиска российских патентов найдена публикация изобретения «Способ оптимизации хлораммонизации питьевой воды» патентообладателей Общества с ограниченной ответственностью "Полимеры" и Муниципального унитарного предприятия г. Новосибирска "ГОРВОДОКАНАЛ" патент № RU2663039С2 [25].

Авторы указывают, что изобретение применимо для обеззараживания воды в системах водоснабжения населенных пунктов. Метод, описанный в патенте, способствует пролонгированию обеззараживающего действия и снижению концентраций побочных продуктов хлорирования. Технологический процесс состоит из двух основных этапов. На первом этапе производят хлорирование воды с введением коагулирующего агента в течение 30 – 90 секунд при суммарной концентрации связанного и свободного хлора до 1,2 мг/л, благодаря чему образуется низкая концентрация тригалогенметанов и галогенуксусных кислот. При этом на первом этапе хлорирование осуществляется в две стадии: сначала происходит хлорирование, а затем добавление коагулянта. На втором этапе процесса добавляют сульфат аммония с массовым соотношением к хлору равным 1,26:1,0 [25].

В результате рассмотрения патентов, описывающих процесс хлораммонизации выявили два основных подхода к проведению обеззараживания данным способом: введение аммиачного азота после проведения хлорирования и введение хлора после добавления аммиака. Наиболее оптимальным является применение первого варианта, поскольку данный способ позволяет увеличить эффективность по отношению к дезинфекции воды и очистки ее от примесей. В данном случае дополнением является образование хлорамина, что позволяет увеличить период обеззараживания воды и при этом снизить концентрацию свободного хлора и побочных продуктов хлорирования, контролируемых по нормативным документам качества. Однако правильное соотношение добавляемых реагентов будет зависеть от первичного качества воды и должно быть определено конкретно для заданного водозабора, поскольку подбор оптимального соотношения напрямую влияет на количество образуемых побочных продуктов очистки и обеззараживания питьевой воды.

Вывод по разделу.

В первом разделе рассмотрены критерии качества питьевой воды и

нормативные документы качества, которые устанавливают данные нормы. Также рассмотрены способы обеззараживания питьевой воды, среди которых наиболее перспективным является хлораммонизация. Данный способ может быть осуществлен двумя путями: введение первоначально агента аммиачного азота или первоначальное введение хлорирующего агента. Основным смыслом данного способа является образование хлораминов, которые обладают обеззараживающими свойствами, что позволяет увеличить период обеззараживания воды при меньших концентрациях побочных продуктов, поскольку время контакта хлора с примесями в воде ограничено. Благодаря ограничению времени хлорирование и дальнейшему связыванию свободного хлора наблюдается снижение концентрации галогенметанов, а в частности хлороформа, который регулируется нормативным документом, поскольку является токсичным соединением для человека. Кроме того, снижаются концентрации и других побочных продуктов хлорирования, что улучшает органолептические характеристики питьевой воды, такие как цвет, запах и вкус. Для введения аммиачного азота применяют два подхода: введение аммиака и применение раствора сульфата аммония. Второй способ является более приемлемым, поскольку обращение с таким реагентом требует меньших затрат по подготовке безопасности, но и сам технологический процесс осуществляется более простым методом, не требуя технологически сложных решений. В случае использования раствора сульфата аммония происходит приготовление его в отдельной емкости и добавление его к хлорированной воде.

В разделе рассмотрена технология очистки и обеззараживания питьевой воды на ООО «АВТОГРАД-ВОДОКАНАЛ», которая заключается в нескольких этапах: обработка воды УФ-излучением, фильтрование, коагуляция, флотация и хлорирование.

В ходе рассмотрения патентов по хлораммонизации выявлено, что при использовании аммиачного азота авторы патентов указывают различные соотношения реагентов. Это связано с различным качеством поступающей

воды. В результате чего требуется подобрать оптимальное соотношение реагентов в соответствии с параметрами качества очищаемой воды в конкретной станции по очистке воды. В патентах также применяется два подхода к проведению хлораммонизации и наиболее приемлемым является использование аммиачного азота после хлорирования, поскольку в таком случае увеличивается эффективность очистки воды и далее осуществляется связывание свободного хлора в хлорамины, которые способствуют обеззараживанию воды и увеличивают период действия обеззараживания.

2 Экспериментальная часть

2.1 Экспериментальное определение оптимального состава реагентов

2.1.1 Методика определения остаточного хлора

Фактическая доза хлора в питьевой воде определяется ежедневно лабораторией цеха ОСВ ЦАККВ.

Метод анализа по определению содержания остаточного активного хлора основан на количественном окислении йодида калия активным хлором до йода, который титруется раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала в кислой среде:

В коническую колбу вместимостью не менее 750 мл вносят 500 мл пробы анализируемой воды, пипеточным дозатором добавляют 10 мл раствора йодида калия, буферного раствора и перемешивают, затем вносят 1 мл раствора крахмала и титруют выделившийся йод раствором тиосульфата натрия с использованием откалиброванной пипетки до исчезновения синей окраски.

Контроль синей окраски проводят на фоне чистого листа белой бумаги. Фиксируют общее количество капель раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование.

Массовую концентрацию остаточного активного хлора в пробе анализируемой воды $X_{\text{мо}}$, мг/л, рассчитывают по формуле 2:

$$X_{\text{мо}} = \frac{K_{\text{п}} \cdot n \cdot 1000}{V}, \quad (2)$$

где $K_{\text{п}}$ – коэффициент пипетки; n – количество капель раствора тиосульфата натрия, израсходованных на титрование; 1000 – коэффициент объёмного пересчета; V – объём пробы анализируемой воды, взятой для анализа, мл.

При разработке, организации и осуществлении технологии хлораммонизации приоритетным подходом является сокращение до минимума участия персонала в технологическом процессе, то есть максимальная механизация и автоматизация технологического процесса.

Программа по внедрению технологии преаммонизации (реагент - сульфат аммония) предусмотрена с целью уменьшения хлороформа в питьевой воде до значения менее 0,06 мг/л (согласно СанПиН 1.2.3685-21 с учётом погрешности метода измерения).

Проведены лабораторные исследования, после изучения процесс хлораммонизации и процесс окисления органических соединений при хлорировании осветлённой воды в присутствие ионов аммония с целью подавления процесса образования галогенорганических соединений, с целью выбора дозы и оптимального режима дозирования реагентов, а так же определения оптимального соотношения хлора и сульфата аммония.

2.1.2 Используемое оборудование

При выполнении мероприятий, руководствовались следующими нормативными документами и нормативными ссылками на документы, содержащихся в них:

– ПНД Ф 14.1:2:4.113-97 Методика измерений массовой концентрации «активного хлора» в питьевых, поверхностных и сточных водах титриметрическим методом;

– ГОСТ 18190-72 Вода питьевая. Методы определения содержания остаточного активного хлора;

– ГОСТ 31951-2012 Вода питьевая. Определение содержания летучих галогенорганических соединений газожидкостной хроматографией.

– ГОСТ Р 57164-2016 Вода питьевая. Методы определения запаха, вкуса и мутности;

– ГОСТ 33045-2014 Вода. Методы определения азотсодержащих веществ.

Применялись следующие средства измерения, вспомогательное оборудование, реактивы и материалы:

- Весы неавтоматического действия по ГОСТ OIML R 76-1.
- Колбы мерные 2-500-2, 2-1000-2 по ГОСТ 1770.
- Колбы мерные 2 л.
- Цилиндры мерные 2-500 по ГОСТ 1770.
- Пипетки Мора 2-2-100 или 2-2-50 ГОСТ 29169-91.
- Воронки стеклянные для фильтрования по ГОСТ 25336.
- Пипетки градуированные по ГОСТ 29227.
- Бюретки х-х-х-25-0,1 по ГОСТ 29251-91.
- Стаканы лабораторные по ГОСТ 25336.
- Колбы конические КН-1-100, КН-1-1000 ГОСТ 25336-82.
- Пробки резиновые для колб.
- Ступка с пестиком фарфоровые.
- Калий йодистый по ГОСТ 4232-74.
- Серная кислота по ГОСТ 4204-77.
- Натрий серноватистокислый (натрия тиосульфат), стандарт-титр, ТУ 6-09-2540-87.
- Калий двуххромовокислый, стандарт-титр, ТУ 6-09-2540-87.
- Сульфат аммония по ГОСТ 3769-78.
- Хлорная известь по ГОСТ Р 54562-2011.
- Дистиллированная вода.

Для проведения анализа также подготовили растворы реактивов.

Приготовление раствора тиосульфата натрия молярной концентрации $c(\text{Na}_2 \text{S}_2 \text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2 \text{O})$ 0,05 моль/л: содержимое ампулы стандарт-титра тиосульфата натрия количественно переносят в мерную колбу вместимостью 2000 мл, доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают. Перед использованием выдержали раствор не менее двух недель в темном месте. Срок хранения раствора – 3 месяца. Установку поправочного коэффициента

к титру рабочего раствора тиосульфата натрия проводят в день использования.

Приготовление раствор дихромата калия молярной концентрации $c(1/6 K_2 Cr_2 O_7 \cdot 5H_2 O)$ 0,05 моль/л: содержимое ампулы стандарт-титра дихромата калия количественно переносят в мерную колбу вместимостью 2000 л, доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают. Срок хранения раствора – 3 месяца.

Приготовление 0,5 % раствора крахмала: раствор готовят в соответствии с ПНД Ф 14.1:2:4.113-97. Срок хранения раствора – 5 дней.

Приготовление раствора серной кислоты молярной концентрации $c(H_2 SO_4)$ 2 моль/л: 11,3 мл концентрированной серной кислоты осторожно при перемешивании приливают приблизительно к 50 мл дистиллированной воды. После того как раствор остынет, его переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл и разбавляют до метки дистиллированной водой. Срок хранения раствора – 12 месяцев.

Приготовление 10 % раствора йодида калия: раствор готовят путем растворения 10,00 г йодида калия, в 90 мл дистиллированной воды. Срок хранения раствора в емкости из темного стекла - не более 3 месяцев. Установление поправочного коэффициента 0,05 моль/л раствора тиосульфата натрия: в коническую колбу на 250 мл помещают 20 мл раствора дихромата калия, молярной концентрации 0,05 моль/л затем 5 мл раствора серной кислоты и 10 мл 10 % раствора йодида калия, накрывают колбу часовым стеклом и помещают на 3 минуты в темное место. Затем приливают 100 мл дистиллированной воды и титруют раствором тиосульфата натрия 0,05 моль/л из бюретки на 25 мл до соломенной окраски, затем приливают 1 мл 0,5 % раствора крахмала и титруют до исчезновения синей окраски. Поправочный коэффициент раствора тиосульфата натрия вычисляют по формуле 3:

$$K = \frac{20}{V_{Na_2S_2O_3}}, \quad (3)$$

где $V_{Na_2S_2O_3}$ – суммарный объём раствора тиосульфата натрия, пошедший на титрование.

2.1.2 Проведение испытания на определение остаточного хлора

Приготовление раствора хлорной воды: навеску 2,5 г хлорной извести помещают в ступку и растирают с 5 мл дистиллированной воды, количественно переносят через воронку в мерную колбу емкостью 500 см³. Остаток вещества с пестика, ступки и воронки смывают в ту же колбу и доводят до метки. Колбу закрывают пробкой, хорошо перемешивают дают отстояться раствору в течение 30 мин. Затем осветлившийся раствор переливают в мерную колбу на 1000 мл, доводят до метки и определяют концентрацию активного хлора. Срок хранения раствора – 1 неделя. Перед каждым использованием следует определять концентрацию активного вещества.

Установление концентрации активного хлора в хлорной воде: в коническую колбу вместимостью 250 мл помещают 100 мл хлорной воды, 10 мл 10%-го раствора йодида калия, 20 мл раствора серной кислоты. Колбу накрывают часовым стеклом и помещают в тёмное место на 5 минут. Затем содержимое колбы титруют раствором тиосульфата натрия 0,05 моль/л из бюретки на 25 мл до появления соломенной окраски, после чего, добавляют 1 мл 0,5 % раствора крахмала и титруют раствором тиосульфата натрия до исчезновения синей окраски.

Концентрация активного хлора в хлорной воде вычисляется по формуле 4:

$$C_{a.x.} = 17,75 \cdot V_{Na_2S_2O_3} \cdot K, \quad (4)$$

где $C_{a.x.}$ – концентрация активного хлора, мг/л; $V_{Na_2S_2O_3}$ – суммарный объём раствора тиосульфата натрия, затраченный на титрование, мл; K – поправочный коэффициент раствора тиосульфата натрия.

2.1.3 Определение концентрации аммиака и ионов аммония

Приготовление раствора сульфата аммония 2,38 г/л: навеску 2,380 г сульфата аммония помещают в мерную колбу на 1000 мл доводят до метки и перемешивают. Срок хранения раствора – 6 месяцев. Пробы воды для исследований отбирают одновременно перед началом испытаний из одного трубопровода фильтрованной воды до точки ввода хлора в семь чистых емкостей объёмом 5 л. Пробы хранят в темном месте при комнатной температуре не более 8 часов. Перед отбором следует убедиться, что не осуществляется первичное хлорирование, в предыдущие 24 часа не производилась дезинфекция очистных сооружений, в течение часа не производилась промывка фильтров.

Определение концентрации аммиака и ионов аммония (суммарно) в осветлённой воде: в пробе следует определить концентрацию аммиака и ионов аммония (суммарно по ГОСТ 33045-2014 (метод А). Результаты испытаний внесли в таблицу 13.

Таблица 13 – Концентрация аммиака и ионов аммония (суммарно)

Параметр, размерность	Значение
Концентрация аммиака и ионов аммония (суммарно), мг/л	0,23±0,05

2.1.4 Определение хлорпоглощаемости

Определение хлорпоглощаемости воды: в семь конических колб на 1000 мл с пробками набирают по 1000 мл исследуемой воды, добавляют рассчитанный объём хлорной воды, закрывают пробками, перемешивают стеклянной палочкой в течении 180 секунд и помещают на 30 минут в темное место при комнатной температуре.

Объём добавленной хлорной воды рассчитывают по формулам 5 – 11:

$$V_1 = 0,5 \cdot \frac{1000}{C_{a.x.}}, \quad (5)$$

$$V_2 = \frac{1000}{C_{a.x.}}, \quad (6)$$

$$V_3 = 2 \cdot \frac{1000}{C_{a.x.}}, \quad (7)$$

$$V_4 = 3 \cdot \frac{1000}{C_{a.x.}}, \quad (8)$$

$$V_5 = 4 \cdot \frac{1000}{C_{a.x.}}, \quad (9)$$

$$V_6 = 5 \cdot \frac{1000}{C_{a.x.}}, \quad (10)$$

$$V_7 = 10 \cdot \frac{1000}{C_{a.x.}}, \quad (11)$$

По истечении 30 минут поочередно открывают колбы, перемешивают содержимое стеклянной палочкой и определяют концентрацию остаточного активного хлора в колбах по ПНД Ф 14.1:2:4.113-97. В последней колбе также определяют концентрацию свободного хлора по ГОСТ 18190-72. Результаты испытаний занесли в таблицу 14.

Таблица 14 – Хлоропоглощаемость воды без сульфата аммония

Параметр, размерность	№ колбы	Значение
Концентрация остаточного активного хлора, мг/л	1	-
	2	0,22±0,05
	3	0,83±0,16
	4	1,51±0,18
	5	2,40±0,29
	6	3,3±0,4
	7	(8,4)>5
Концентрация свободного остаточного хлора, мг/л	7	(7,6)>2,5

2.1.5 Определение оптимального соотношения хлор/азот аммония

Определение хлоропоглощаемости при соотношении хлор/азот аммония 2:1.

В семь конических колб на 1000 мл с пробками набирают по 1000 мл исследуемой воды, добавляют в колбы 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 10,0 мл раствора сульфата аммония и перемешивают стеклянной палочкой в течение 60 секунд, добавляют рассчитанный в п. 3.2 объём хлорной воды, закрывают пробками, перемешивают стеклянной палочкой в течении 180 секунд и помещают на 30 минут в темное место при комнатной температуре.

По истечении 30 минут поочередно открывают колбы, перемешивают содержимое стеклянной палочкой и определяют концентрацию остаточного активного хлора в колбах по ПНД Ф 14.1:2:4.113-97. В последней колбе также определяют концентрацию свободного хлора по ГОСТ 18190-72. Результаты испытаний занесли в таблицу 15.

Таблица 15 – Хлоропоглощаемость воды с соотношением хлор/азот аммония 2:1

Параметр, размерность	№ колбы	Значение
Концентрация остаточного активного хлора, мг/л	1	0,25±0,06
	2	0,69±0,13
	3	1,51±0,18
	4	2,34±0,28
	5	3,3±0,4
	6	3,9±0,5
	7	(9,0)>5
Концентрация свободного остаточного хлора, мг/л	7	(0,033)<0,1

Определение хлоропоглощаемости при соотношении хлор/азот аммония 4:1.

В семь конических колб на 1000 мл с пробками набирают по 1000 мл исследуемой воды, добавляют в колбы 0,25; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 5,0 мл раствора сульфата аммония и перемешивают стеклянной палочкой в течение 60 секунд, добавляют рассчитанный в п. 3.2 объём хлорной воды, закрывают пробками, перемешивают стеклянной палочкой в течении 180 секунд и помещают на 30 минут в темное место при комнатной температуре.

По истечении 30 минут поочередно открывают колбы, перемешивают содержимое стеклянной палочкой и определяют концентрацию остаточного активного хлора в колбах по ПНД Ф 14.1:2:4.113-97. В последней колбе также определяют концентрацию свободного хлора по ГОСТ 18190-72. Результаты испытаний занесли в таблицу 16.

Таблица 16 – Хлоропоглощаемость воды с соотношением хлор/азот аммония 4:1

Параметр, размерность	№ колбы	Значение
Концентрация остаточного активного хлора, мг/л	1	0,22±0,06
	2	0,69±0,13
	3	1,66±0,20
	4	2,50±0,30
	5	2,65±0,32
	6	4,3±0,5
	7	(7,7)>5
Концентрация свободного остаточного хлора, мг/л	7	(0,009)<0,1

Определение хлоропоглощаемости при соотношении хлор/азот аммония 5,5:1.

В семь конических колб на 1000 мл с пробками набирают по 1000 мл исследуемой воды, добавляют в колбы 0,2; 0,4; 0,8; 1,2; 1,6; 2,0; 4,0 мл раствора сульфата аммония и перемешивают стеклянной палочкой в течение 60 секунд, добавляют рассчитанный объём хлорной воды, закрывают пробками, перемешивают стеклянной палочкой в течении 180 секунд и помещают на 30 минут в темное место при комнатной температуре.

По истечении 30 минут поочередно открывают колбы, перемешивают содержимое стеклянной палочкой и определяют концентрацию остаточного активного хлора в колбах по ПНД Ф 14.1:2:4.113-97.

В последней колбе также определяют концентрацию свободного хлора по ГОСТ 18190-72. Результаты испытаний занесли в таблицу 17.

Таблица 17 – Хлоропоглощаемость воды с соотношением хлор/азот аммония 5,5:1

Параметр, размерность	№ колбы	Значение
Концентрация остаточного активного хлора, мг/л	1	0,18±0,05
	2	0,69±0,13
Концентрация остаточного активного хлора, мг/л	3	1,44±0,17
	4	2,47±0,30
	5	3,23±0,39
	6	4,5±0,5
	7	(8,5)>5
Концентрация свободного остаточного хлора, мг/л	7	(0,013)<0,1

2.1.6 Определение концентрации галогенсодержащих соединений

По результатам экспериментов, интерполяцией или графически определяют объем добавленной хлорной воды, который соответствует концентрации остаточного активного хлора 1,2 мг/л и объём раствора сульфата аммония. Результаты расчётов внесли в таблицу 18.

Таблица 18 – Объем хлорной воды и раствора сульфата аммония

№ колбы	Соотношение Cl ₂ / N(NH ₄)	Объём хлорной воды, мл	Объём раствора сульфата аммония, мл
1	-	3,50	-
2	2:1	2,23	1,62
3	4:1	2,10	0,76
4	5,5:1	2,31	0,67

В четыре конические колбы на 1000 мл с пробками набирают по 1000 мл исследуемой воды, добавляют в колбы рассчитанный объём раствора сульфата аммония и перемешивают стеклянной палочкой в течение 60 секунд, добавляют рассчитанный объём хлорной воды, закрывают пробками, перемешивают стеклянной палочкой в течении 180 секунд и помещают на 30 минут в темное место при комнатной температуре.

По истечении 30 минут поочередно открывают колбы, перемешивают содержимое стеклянной палочкой и определяют концентрацию остаточного активного хлора в колбах по ПНД Ф 14.1:2:4.113-97, концентрацию аммиака

и ионов аммония (суммарно) по ГОСТ 33045-2014, запах при 20/60 °С по ГОСТ Р 57164-2016, концентрацию хлороформа по ГОСТ 31951-2012.

Результаты испытаний заносят в таблицу 19. В случае отклонения концентрации остаточного активного хлора от значения 1,2 мг/л более, чем на ошибку метода определения, следует повторить опыт, при необходимости скорректировав объём хлорной воды и раствора сульфата аммония пропорционально.

Рассчитывают концентрацию хлора и сульфата аммония в колбах по формулам 12 и 13:

$$C_{Cl_2} = \frac{V_{x.в} \cdot C_{a.х.}}{1000}, \quad (12)$$

где C_{Cl_2} – концентрация хлора, мг/л; $V_{x.в}$ – объём добавленной хлорной воды, мл.

$$C_{(NH_4)_2SO_4} = 2,38 \cdot V_{(NH_4)_2SO_4}, \quad (13)$$

где $C_{(NH_4)_2SO_4}$ – концентрация сульфата аммония, мг/л; $V_{x.в}$ – объём добавленной хлорной воды, мл.

Таблица 19 – Объём хлорной воды и раствора сульфата аммония

Параметр, размерность	№ колбы			
	1	2	3	4
Объём хлорной воды, мл	3,50	2,23	2,10	2,31
Объём раствора сульфата аммония, мл	-	1,62	0,76	0,67
Концентрация хлора, мг/л	2,54	1,62	1,52	1,68
Концентрация сульфата аммония, мг/л	-	3,86	1,81	1,59
Концентрация остаточного активного хлора, мг/л	1,21±0,15	1,24±0,15	1,10±0,13	1,26±0,15
Концентрация аммиака и ионов аммония (суммарно), мг/л	0,27±0,05	1,24±0,25	0,69±0,14	0,62±0,12
Концентрация хлороформа, мг/л	0,075±0,038	0,006±0,003	0,009±0,005	0,009±0,005
Запах при 20/60 °С; балл, характер	<1/<1	<1/<1	<1/<1	<1/<1

На основании результатов исследований выбираем оптимальное соотношение хлора и аммиака для обработки воды по условиям наименьшей концентрации хлороформа, отсутствия посторонних запахов, расхода хлора и сульфата аммония. При необходимости следует повторить исследования при

изменении состава исходной воды, а также для других соотношений концентраций хлора и азота аммиака.

Вывод по разделу.

Проведены лабораторные испытания влияния метода хлораммонизации на процесс обеззараживания воды. Хлораммонизация обеспечивает консервацию остаточного хлора, что обеспечивает стабильное его содержание в резервуарах чистой воды, протяженных водоводах и конечных точках водопроводных сетей. Это в свою очередь повлечет за собой уменьшение биообрастания трубопроводов и сооружений, снижает загрязнение воды продуктами жизнедеятельности микроорганизмов, что в конечном итоге обеспечивает санитарно-эпидемиологическую безопасность воды. Вследствие стабилизации содержания остаточного хлора в обработанной воде, для обеспечения нормативного его содержания требуются меньшие дозы хлорреагента нежели при классическом хлорировании, когда значительная часть свободного хлора просто улетучивается, либо идет на образование вредных хлорорганических соединений.

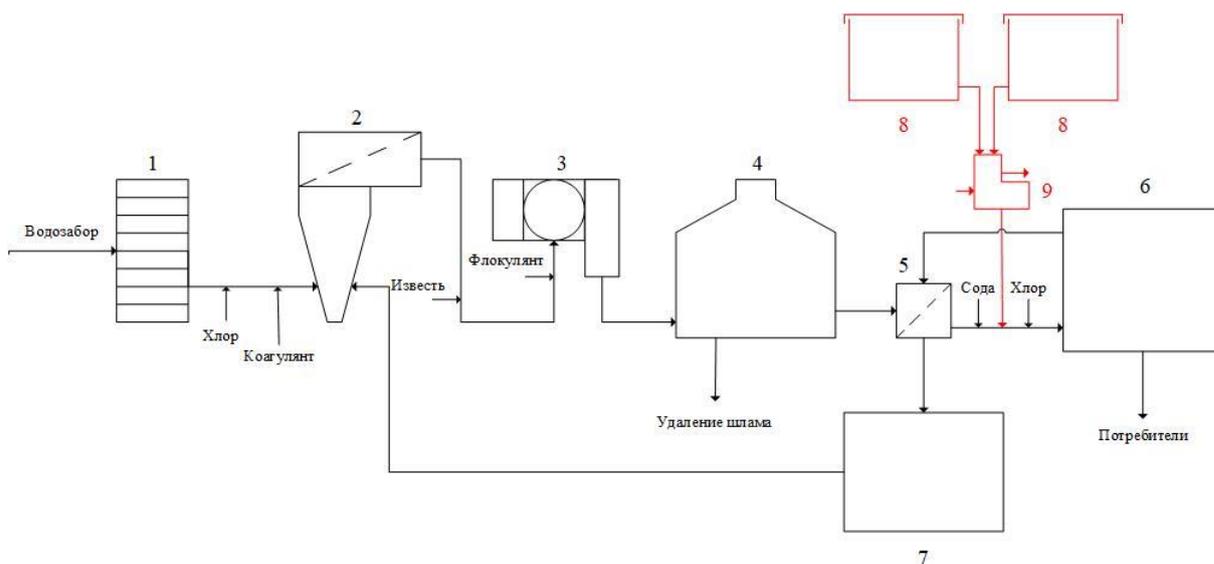
В результате проведенных экспериментов выяснили, что наилучшим соотношением для исследуемой воды является отношение хлора к аммонийному азоту как 2:1. В результате экспериментов подтверждено, что при данном соотношении наблюдается меньшая концентрация хлороформа, которая соответствует установленной норме содержания хлороформа в питьевой воде согласно СанПиН 1.2.3685-21 с учётом погрешности метода измерения. В соответствии с полученными данными далее необходимо произвести модернизацию технологической схемы, используемой на станции очистки воды, рассчитать материальный баланс процесса обеззараживания питьевой воды и произвести подбор оборудования согласно предлагаемой оптимизации.

3 Технологическая часть

3.1 Технологический процесс хлораммонизации

Технологический процесс хлораммонизации заключается во введении в обрабатываемую на очистных сооружениях воду реагентов (раствора сульфата аммония) с целью подавления образования хлорорганических соединений, которые неизбежно появляются при хлорировании поверхностной воды.

На рисунке 6 представлена схема с предлагаемой модернизацией.



1 – УФ-комплекс; 2 – Смеситель; 3 – Водораспределительный узел; 4 – Горизонтальный отстойник; 5 – Двухслойный фильтр; 6 – Резервуар чистой воды; 7 – Станция повторного использования воды; 8 – Емкости приготовления и хранения раствора сульфата аммония; 9 – Узел насосной дозирочной установки.

Рисунок 6 – Технологическая схема водоподготовки с предлагаемой модернизацией

Процесс хлораммонизации можно разделить на несколько основных стадий:

- приготовление раствора сульфата аммония из кристаллического сульфата аммония;
- перекачивание раствора сульфата аммония (от места приготовления до установки дозирования);
- дозирование раствора сульфата аммония в обрабатываемую воду.

Приготовление раствора сульфата аммония осуществляется следующим образом:

- на основании технологических расчётов определяется необходимая концентрация раствора сульфата аммония и количество сухого реагента;
- в один из растворных баков подаётся вода (объём подаваемой воды определяется выбранной концентрацией раствора);
- после наполнения растворного бака водой, (по команде оператора) в растворный бак подаётся воздух для пневматического перемешивания;
- засыпка реагента в растворный бак, где происходит растворение реагента в воде посредством пневматического перемешивания;
- по истечении времени, необходимого для эффективного растворения сухого реагента, прекращается подача воздуха;
- раствор сульфата аммония заданной концентрации готов для транспортировки к установке дозирования.

Перекачивание раствора сульфата аммония от места приготовления до установки дозирования осуществляется следующим образом:

- после приготовления раствора сульфата аммония в растворном баке насос при отсутствии аварийных/технологических блокировок, находится в режиме готовности;
- после получения сигнала о низком уровне раствора в расходной ёмкости запускается насос;
- процесс подачи раствора сульфата аммония из растворного бака прекращается (в штатном режиме) в двух случаях: после получения сигнала о том, что достигнут верхний уровень в расходной ёмкости или после получения сигнала о том, что растворная ёмкость пуста.

3.2 Материальный баланс процесса

3.2.1 Материальный баланс процесса без хлораммонизации

Материальный баланс процесса хлорирования может быть представлен следующим уравнением 14:

$$Q_X + Q_B = Q_{OB}, \quad (14)$$

где Q_X – расход раствора хлорной извести 20 %, л/ч; Q_B – расход воды на обеззараживание, л/ч; Q_{OB} – расход обеззараженной воды, л/ч.

Известно, что фактическая производительность ОСВ по хозяйственно-питьевой воде составляет 290000 м³/сут. Получаем:

$$Q_{OB} = 290000 \text{ м}^3/\text{сут} = 12083 \text{ м}^3/\text{сут} = 12,083 \cdot 10^6 \text{ л/ч}$$

При режиме дозирования раствора хлорной извести 0,15 мл на 1 л (т.е. 30 мг/мл) обеззараживаемой воды находим расход раствора 15:

$$Q_X = \frac{0,15 \cdot Q_B}{1000} \quad (15)$$

Выводим уравнение 16:

$$\frac{0,15 \cdot Q_B}{1000} + Q_B = Q_{OB} \quad (16)$$

Получаем расход воды на обеззараживание:

$$Q_B = 12081187,8 \text{ л/ч}$$

Рассчитаем расход 20 % раствора хлорной извести, требуемый для введения в воду для обеззараживания:

$$Q_X = \frac{0,15 \cdot 12081187,8}{1000} = 1812,2 \text{ л/ч}$$

Полученные данные сводим в таблицу 20.

Таблица 20 – Материальный баланс процесса обеззараживания

Приход		Расход	
Позиция	Q, л/ч	Позиция	Q, л/ч
20 % раствор хлорной извести	1812,2	Обеззараженная вода	12083000
Вода на обеззараживание	12081187,8	-	-
Сумма	12083000	Сумма	12083000

В итоге получили, что расход 20 % раствора хлорной извести составляет 1812,2 л/ч. Для сравнения с вводимой оптимизации произведем расчет материального баланса.

3.2.2 Материальный баланс процесса хлораммонизации

Материальный баланс процесса хлораммонизации может быть представлен следующим уравнением 17:

$$Q_X + Q_{CA} + Q_B = Q_{OB}, \quad (17)$$

где Q_X – расход раствора хлорной извести 20 %, л/ч; Q_{CA} – расход раствора сульфата аммония 1 %, л/ч; Q_B – расход воды на обеззараживание, л/ч; Q_{OB} – расход обеззараженной воды, л/ч.

При фактическом расходе обеззараженной воды 290000 м³/сут. получаем:

$$Q_{OB} = 290000 \text{ м}^3/\text{сут} = 12083 \text{ м}^3/\text{сут} = 12,083 \cdot 10^6 \text{ л/ч}$$

Наилучший результат при подборе концентраций реагентов для оптимального состава получен при использовании раствора сульфата аммония с дозированием 3,86 мг/мл.

Расход 20 % раствора сульфата аммония при дозировании 3,86 мг/мл равен 0,018 мл на 1 л обеззараживаемой воды. При этом расход 20 % раствора хлорной извести при дозировании 5,58 мг/мл равен 0,028 мл на 1 л обеззараживаемой воды. Получаем уравнение исходя из производительности по обеззараженной воде 18:

$$\frac{0,018 \cdot Q_B}{1000} + \frac{0,028 \cdot Q_B}{1000} + Q_B = Q_{OB} \quad (18)$$

Получаем расход воды на обеззараживание:

$$Q_B = 12082444,2 \text{ л/ч}$$

Рассчитаем расход 20 % раствора сульфата аммония, требуемый для введения в воду для обеззараживания:

$$Q_X = \frac{0,018 \cdot 12082444,2}{1000} = 217,5 \text{ л/ч}$$

Рассчитаем расход 20 % раствора хлорной извести, требуемый для введения в воду для обеззараживания:

$$Q_X = \frac{0,028 \cdot 12082444,2}{1000} = 338,3 \text{ л/ч}$$

Полученные данные сводим в таблицу 21.

Таблица 21 – Материальный баланс процесса обеззараживания при хлораммонизации

Приход		Расход	
Позиция	Q, л/ч	Позиция	Q, л/ч
20 % раствор сульфата аммония	217,5	Обеззараженная вода	12083000
20 % раствор хлорной извести	338,3	-	-
Вода на обеззараживание	12082444,2	-	-
Сумма	12083000	Сумма	12083000

В итоге получаем расход 217,5 л/ч для 20 % раствора сульфата аммония и 338,3 л/ч для 20 % раствора хлорной извести. Таким образом при хлораммонизации происходит экономия хлорирующего агента, так как расход уменьшился почти на 20 %.

3.3 Подбор оборудования

Для осуществления процесса хлораммонизации требуется установка дополнительного оборудования.

Для приготовления рабочего раствора требуется установка емкостей, вмещающих 10 м³ раствора. Емкости должны оснащаться устройством пневматического перемешивания раствора. От емкостей приготовления и хранения рабочего раствора отводится трубопровод на насос-дозатор, подающий рабочий раствор непосредственно в очищаемую воду.

Емкость с установленной системой барботирования раствора сжатым воздухом изготавливается по проекту. Для реализации данного оборудования производится конструктивный расчет, по которому рассчитывается необходимое устройство для барботирования необходимого слоя жидкости. Воздух или газ подаются под давлением, достаточным для создания скоростного напора в трубопроводе, а также преодоления сопротивления трения и гидростатического сопротивления столба перемешиваемой жидкости в резервуаре. Общий вид емкости представлен на рисунке 7.

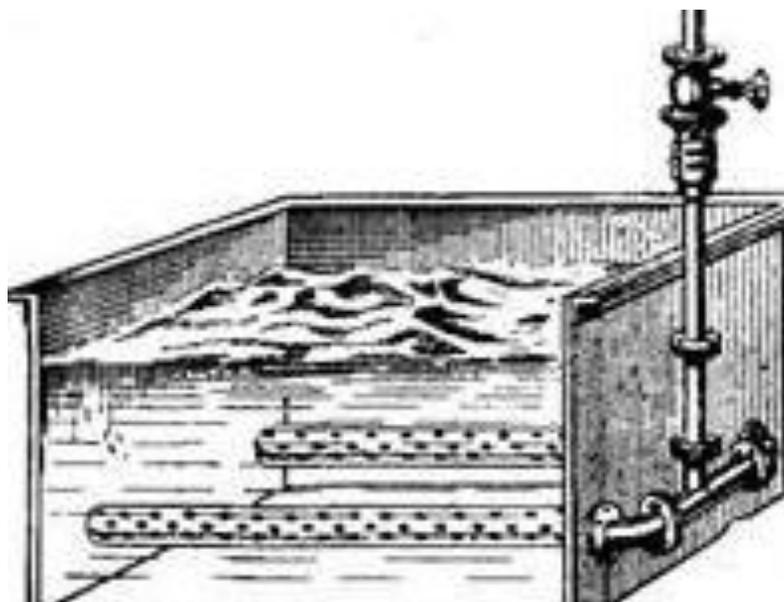


Рисунок 7 – Типичный вид емкости с пневматическим перемешиванием

Для подачи рабочего раствора рассмотрим варианты нагнетающих насосов. Для перекачивания раствора сульфата аммония подходит использование мембранных насосов, плунжерных насосов и перистальтических. В таблице 22 приведены варианты насосов, представленных на рынке, и их характеристики. При выборе насоса необходимо учитывать возможно изменение расхода раствора сульфата аммония как в большую, так и в меньшую сторону.

Для удобства эксплуатации насоса наиболее подходящим является использование плунжерного типа. На основе насоса собирается установка насосная дозировочная, которая позволяет автоматизировать подачу раствора. Типовая насосная дозировочная установка представлена на рисунке 8.

Для стабильной работы станции требуется установка двух насосов для аварийного переключения линии при возникновении неполадок с основным насосом.

Таблица 22 – Характеристика нагнетающих насосов

Фирма изготовитель	Модель насоса	Тип конструкции	Максимальная производительность, л/ч	Примечание по использованию
Dellmeco	BFQ-50	Мембранный/ диафрагменный	570	Корпус насоса изготовлен из металла (алюминий или чугун), диафрагма используется из полиэтилена. Полиэтилен очень прочный и чрезвычайно устойчив к истиранию. Влагопоглощающая способность очень низкая. Хорошая химическая стойкость к основным химическим продуктам. Механизм не требует смазки. седла клапанов изготовлены из нержавеющей стали AISI 316 и встроены в корпуса насоса.
ООО «Галнахский механический завод»	ДА	Плунжерный	500	Для перекачивания агрессивных, токсичных, вредных и взрывопожароопасных жидких сред используются, как правило, герметичные мембранные дозировочные агрегаты или плунжерные с узлом подвода затворной жидкости к уплотнению плунжера.
Новые строительные технологии, Россия	НП 25-072	Перистальтический	660	Корпус насоса из полипропилена и имеет степень защиты IP65. Применяется для перекачивания растворов химических веществ. Требуется периодическая смазка деталей.



Рисунок 8 – Типичный вид насосной дозировочной установки

Вывод по разделу.

В разделе представлена модернизированная технологическая схема, которая включает дополнительно резервуары с пневматическим перемешиванием и узел дозирования раствора сульфата аммония – узел насосной дозировочной установки.

В разделе также представлен расчет материального баланса текущего процесса обеззараживания 20 % раствором хлорной извести и расчет материального баланса при вводимой оптимизации процесса обеззараживания методом хлораммонизации. При этом обнаружили, что при вводимой технологии обеззараживания происходит экономия хлорирующего агента почти на 20 %.

Далее приведен подбор оборудования для осуществления предлагаемой модернизации процесса очистки питьевой воды на станции очистки воды ООО «АВТОГРАД-ВОДОКАНАЛ».

Заключение

В ходе работы рассмотрены способы обеззараживания питьевой воды. По результатам литературного обзора найден перспективный метод хлораммонизации, который обеспечивает не только очистку воды, но и обеззараживает ее на протяжении долгого времени. За счет образующихся хлораминов происходит консервация хлора, что обеспечивает пролонгированное действие обеззараживания. Кроме того, применение данного метода обеззараживания позволяет снизить концентрацию побочных продуктов хлорирования за счет снижения концентрации активного хлора, благодаря чему он не вступает в взаимодействие с примесями, содержащимися в воде.

Рассмотрена технология очистки и обеззараживания питьевой воды на станции очистки воды ООО «АВТОГРАД-ВОДОКАНАЛ». В настоящее время обеззараживание происходит дважды: первичное с помощью УФ-комплексов и заключительное с помощью хлорирующего агента – хлорной извести. Данный способ является эффективным с точки зрения обеззараживания, но наличие свободного активного хлора допускает образования нежелательных побочных продуктов хлорирования. В результате производится дополнительно усиленный контроль за содержанием побочных продуктов для соответствия нормам контроля качества питьевой воды. Содержание побочных продуктов хлорирования не только делает воду небезопасной для потребления, но и ухудшает органолептические свойства воды, а именно – вкус и запах.

В патентном обзоре рассмотрены подходы к осуществлению метода хлораммонизации. В результате чего выявлено два подхода к реализации данного метода. Наиболее приемлемым является хлорирование с последующим введением аммиачного азота, после чего идет образование хлораминов, которые обеспечивают продолжительность обеззараживающего действия. В результате должно наблюдаться не только увеличение времени

обеззараживающего эффекта, но и снижение концентраций побочных продуктов хлорирования, а особенно хлороформа, которые оказывают токсическое действие на человека.

Для проведения хлораммонизации применяют различные соотношения реактивов, которые зависят от качества поступающей воды.

В экспериментальной части проведено исследование с целью определения оптимального соотношения реагентов для водозабора из Куйбышевского водохранилища. Проведен ряд экспериментов по определению остаточного хлора при соотношениях хлор/азот аммония 2:1, 4:1 и 5,5:1. Кроме того, проведен эксперимент по определению содержания хлороформа при различных соотношениях реагентов хлораммонизации. В результате оказалось, что оптимальным соотношением азота к хлору является 1:2. При данном соотношении наблюдалось образование минимального количества хлороформа, что соответствует норме, установленной нормативной документацией.

Далее приведена технология осуществления процесса хлораммонизации. Для реализации данной технологии на станции очистки воды необходимо установить дополнительное оборудование: для приготовления, подачи и дозирования раствора сульфата аммония.

По процессу обеззараживания рассчитан материальный баланс по действующей технологии и по предполагаемому процессу хлораммонизации. В результате получили, что при хлорировании расход 20 % раствора хлорной извести составлял 1812,2 л/ч. А при расчете хлораммонизации в соответствии с экспериментом расходы 20 % растворов реагентов хлораммонизации составили: 217,5 л/ч для 20 % раствора сульфата аммония и 338,3 л/ч для 20 % раствора хлорной извести. Таким образом при хлораммонизации происходит экономия хлорирующего агента, так как расход уменьшился почти на 20 %.

Далее провели подбор оборудования. Для приготовления раствора сульфата аммония предложено использовать емкости с пневматическим

перемешиванием, которые позволяют оптимально поддерживать перемешивание и равномерную концентрацию раствора. Для дозирования предложено использовать насосы плунжерного типа. На основе насоса собирается установка насосная дозировочная, которая позволяет автоматизировать подачу раствора.

Применение метода хлораммонизации должно привести к увеличению эффективности процесса, так как в результате этого ожидаются:

- снижение расхода хлорирующего агента,
- снижение концентраций побочных продуктов хлорирования,
- улучшение органолептических характеристик воды,
- пролонгирование обеззараживающего действия.

Список используемой литературы

1. Амин А. А. А. Исследование формирования тригалогенметанов в системе водоснабжения Багдада // ИВД. 2013. (3).
2. Амин А. А. А. Образование и пути снижения содержания тригалогенметанов в водопроводной воде Багдада // Научный журнал КубГАУ. 2013. (91).
3. Андрианов А. П. Проблемы современного водоснабжения // Системные технологии: троительство. 2022. № 44 (3).
4. Богомолов М. В. Международный конгресс озоновых и ультрафиолетовых технологий // Водоснабжение и санитарная техника. 2009. (5). С. 37–56.
5. Борисов Д. Д. Основы технологической очистки воды / Д. Д. Борисов, 1999. 338 с.
6. Васильева А. И. Влияние фитопланктона на образование ТГМ 2008.
7. Вишневецкий В. Ю. К вопросу гигиенической оценки содержания хлорорганических соединений в питьевой воде // ИВД. 2015. (4–2).
8. Вожаева М. Ю. Оценка качества питьевой воды по результатам расширенных мониторинговых исследований и ее химической безвредности // Гигиена и санитария. 2018. (2).
9. Волокитина Ю. О., Тюрина С. Г. Методы очистки питьевой воды // Студенческий научный форум: материалы VIII Международной студенческой научной конференции. 2016.
10. Дерябкина Л. А. Оценка эффективности применения преаммонизации в целях снижения канцерогенного риска от тригалогенметанов в питьевой воде // Анализ риска по здоровью. 2020. (3).
11. Добрынина Н. В. Методы дохлорирования воды на протяженных участках водоводов г. Новокузнецка // Водоснабжение и санитарная техника. 2020. (4).
12. Жилинский В. В. Водоподготовка и электрохимическая очистка

сточных вод: Учебное пособие для студентов ВУЗов / В. В. Жилинский, 2022. 232 с.

13. Иванова Д. И. Качество питьевой воды: Учебное пособие для вузов / Д. И. Иванова, 1992.

14. Колесникова О. О. Моделирование образование гидразина в системах водоснабжения // Новые идеи нового века: материалы международной научной конференции ФАД ТОГУ. 2017. (3).

15. Кузнецова Э. А. Анализ методов обеззараживания питьевой воды // География и геоэкология на службе науки и инновационного образования: материалы XII Международной научно-практической конференции, посвященной Году экологии в России. 2017.

16. Кузубова Л. И., Кобрина В. Н. Химические методы подготовки воды (хлорирование, озонирование, фторирование). 1996.

17. Макаров А. Л., Беляев А. Н. Промышленные методы очистки воды // Научно-образовательный журнал для студентов и преподавателей «StudNet». 2020. (4). С. 230–234.

18. Малкова М. А. Оценка качества питьевой воды в период 2005-2016 гг. Методом ранжирования временных периодов и содержания тригалогенметанов по степени их влияния на загрязненность питьевой воды // Башкирский Химический Журнал. 2018. (2).

19. Новикова А. ., Руина К. С. Современные методы очистки воды // Международный журнал «Вестник науки». 2021. № 34 (1).

20. Патент США № US6315950B1.

21. Патент США № US6881583B2.

22. Патент США № US7332076B2.

23. Патент Китая № CN1583591B2.

24. Патент Китая № CN102659266B.

25. Патент РФ № RU2663039C2.

26. Платонов М. М., Кочелаева Г. А. Оптимизация процесса хлораммонизации питьевой воды // Водоснабжение и санитарная техника.

2015. (7).

27. Похил Ю. Н. Подготовка воды высокого качества в г. Новосибирске // Водоснабжение и санитарная техника. 2017. (7).

28. Похил Ю. Н. Оптимизация процессов хлопьеобразования и хлораммонизации на станциях подготовки питьевой воды г. Новосибирска // Водоснабжение и санитарная техника. 2019. (4).

29. СанПиН 2.1.4.1074-01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы. // Федеральный центр Госсанэпиднадзора Минздрава России. 2002. С. 103.

30. Селезнев В. А. Проблемы водоснабжения в условиях Поволжья и обоснование их решения с помощью комплексных исследований // Вода Magazine. 2016. № 102 (2).

31. Трошкова Е. А. Применение сульфата аммония в системе водоподготовки метелевских водоочистных сооружений г. Тюмени // Водоснабжение и санитарная техника. 2014. (6).

32. Шабанова С. В. Недостатки современных систем очистки питьевой воды // Теоретические и прикладные аспекты современной науки. 2014. (4–1). С. 199–202.

33. Cantor K. P. Carcinogens in drinking water: the epidemiologic evidence // 2010. (25).

34. Hrudey S. E. Chlorination disinfection by-products, public health risk tradeoffs and me // Water research. 2009. (43).

35. Kirmeyer G. Optimizing Chloramine Treatment / G. Kirmeyer, 2004.

36. Valdivia-Garcia M. Geographic and Operational Determinants of Trihalomethanes (THMs) in Drinking Water Systems // Aqua. 2016. (6).

37. White G. C. Handbook of chlorination and alternative disinfectants: 3rd ed. Van Nostrand Reinhold. / G. C. White, 1992.

38. Wiese P. On-site free-ammonia test helps prevent nitrification // Journal of American Water Work Association. 2008.

39. Wong H. Natural organic matter and formation of trihalomethanes in two water treatment processes // Desalination. 2007. (210).