

УДК 628.3

В. И. Решняк,
д-р техн. наук, профессор,
СПГУВК;

С. Е. Посашкова,
аспирант,
СПГУВК

ОБЕЗЗАРАЖИВАНИЕ СТОЧНОЙ ВОДЫ

MANUFACTURING WATER DISINFECTION

В статье приводится анализ способов обеззараживания сточной воды с использованием хлора и его соединений, а также основных факторов, влияющих на эффективность процесса обеззараживания и экологическую безопасность обеззараженной сточной воды.

The article presents an analysis of some means of manufacturing water disinfection with the use of chlorine and its compounds and main factors influencing the effectiveness of the process of disinfection and ecological safety of disinfected manufacturing water.

Ключевые слова: сточные воды, обеззараживание, активный хлор, остаточный хлор.
Key words: manufacturing water, disinfection, active chlorine, residual chlorine.

ОБЕЗЗАРАЖИВАНИЕ очищенных сточных вод осуществляется для уничтожения патогенных бактерий и снижения бактериологической опасности сточной воды. При выборе способа обеззараживания учитываются количество и качество очищаемой сточной воды, требования к очищенной воде, а также условия поставки и хранения реагентов, наличие возможности автоматизации процесса. Наиболее широко обеззараживание сточных вод обеспечивается в процессах окисления, а также при обработке УФ-излучением.

В качестве окислителей возможно применение хлора и его производных, озона, пероксида водорода, гипохлорита натрия и кальция. На практике чаще всего используют хлор, гипохлорит натрия или озон.

При выборе окислителя необходимо учитывать факторы, влияющие на эффективность очистки, в том числе способность окислителей к реакциям замещения, в результате которых могут образовываться токсичные вещества. Особое внимание при хлорировании сточных вод необходимо уделять вероятности образования и накопления в воде водоемов галогенизированных углеводородов, неблагоприятные последствия воздействия которых на население и биосферу во много раз выше эпидемической опасности микробного загрязнения воды. В настоящее время доказана связь роста онкологических заболеваний с хлорированием воды, установлено токсическое, канцерогенное действие хлорорганических соединений на человеческий организм [1].

Из физических способов наиболее распространено обеззараживание сточных вод УФ-излучением. Возможно также применение комбинированных способов обеззараживания.

Повышение требований к безопасности хранения и использования хлора дало в последние годы новый толчок к совершенствованию способов электрохлорирования, а также безреагентных и синергетических способов обеззараживания (УФ-облучение и обработка ускоренными электронами с применением фотолитического озона), которые характеризуются меньшей вероятностью отрицательных последствий в экосистемах водоемов — приемников сточных вод.

Сравнительная характеристика технико-экономических и экологических характеристик некоторых способов обеззараживания сточной воды приведена в табл. 1.

Особенности различных методов обеззараживания
сточных вод

Способ обеззараживания	Длительность процесса, мин	Последствие, сут	Органолептические свойства воды	Конструктивная сложность	Вероятность сублетальных повреждений и мутагенный эффект
Хлорирование	30–60	1–5	Ухудшает (хлорфенольный запах при наличии в воде фенола)	Высокая при применении жидкого хлора (опасность утечки жидкого хлора)	Низкие (вирулицидным эффектом обладает только свободный активный хлор)
Озонирование	5–30	—	Улучшает (устранение запахов)	Средняя (высокое электрическое напряжение, возможность утечки озона)	Низкие
УФ-облучение	1–15	—	Не влияет	Малая	Средние
γ-облучение	1–15	—	Не влияет	Высокая (необходимость обеспечения радиационной безопасности, опасность при смене источников излучения)	Средняя вероятность сублетальных повреждений, высокий мутагенный эффект
Облучение ускоренными электронами	1–15	—	Не влияет	Высокая (сложная конструкция ускорителя, необходимость обеспечения радиационной безопасности)	Средние

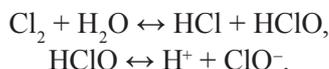
Обеззараживание воды хлором — наиболее распространенный способ обеззараживания, как в нашей стране, так и за рубежом. Впервые он был применен в 1894 г. в Германии. В России хлорирование больших количеств воды было применено в 1910 г. как принудительная мера при появлении холеры в Кронштадте и брюшного тифа в Нижнем Новгороде. При хлорировании воду обрабатывают газообразным хлором или препаратами, содержащими активный хлор, то есть хлор, входящий в состав хлорсодержащих соединений и способный при определенных условиях выделять эквивалентное количество йода из водных растворов йодида калия. К ним относятся хлорная известь ($\text{Ca}(\text{Cl})\text{OCl}$), хлорит (NaClO_2) и гипохлорит натрия ($\text{NaClO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), гипохлорит кальция $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ и др.

Под активным хлором понимают растворенный молекулярный хлор и его соединения — диоксид хлора, хлорамины, органические хлорамины, гипохлориты и хлориты. При этом различают активный свободный хлор (молекулярный хлор, хлорноватистую кислоту и гипохлорит-ион) и активный связанный хлор, входящий в состав хлораминов. Бактерицидное действие свободного хлора в 20–25 раз выше, чем связанного [2].

Бактерицидное действие хлора является результатом химической реакции между HClO и бактериальной клеточной структурой, вследствие чего парализуются клеточные жизненные процессы и бактерии погибают. Степень обеззараживания зависит в основном от концентрации активного хлора, времени контакта, значения pH и температуры воды. Хлорноватистая кислота более эффективна, чем ион гипохлорита.

Обычно на разрушение бактериальных клеток расходуется лишь некоторая часть введенного в воду хлора, а большая часть — на реакции с различными примесями, находящимися в очищенной сточной воде, например на окисление органических веществ. Существует термин «хлоропоглощаемость» воды, который характеризует количество хлора, поглощаемого примесями [3].

Хлор взаимодействует с водой:



Соотношение между свободным хлором (Cl_2), недиссоциированной хлорноватистой кислотой HClO и гипохлорит-гипионом ClO^- зависит от pH обрабатываемой воды.

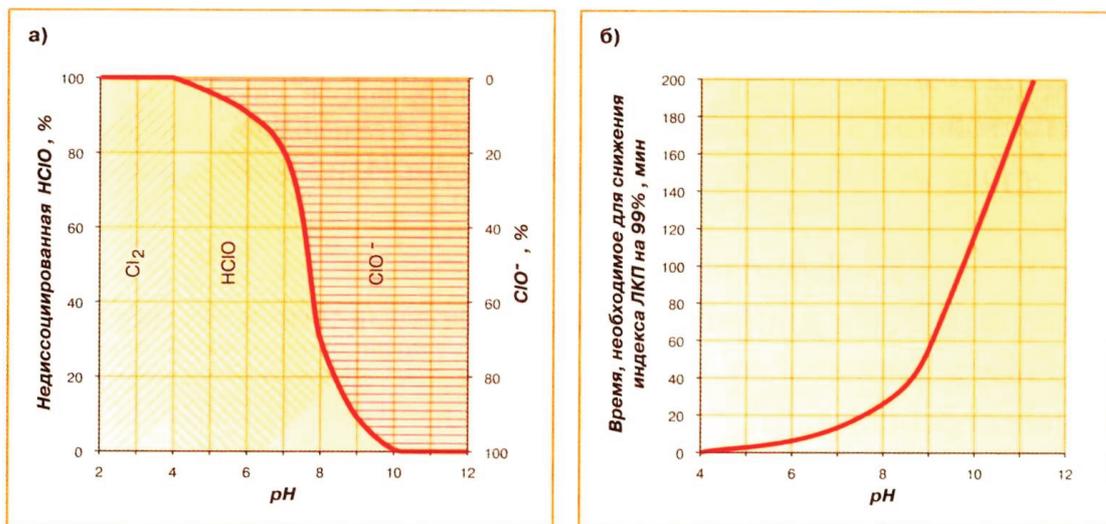


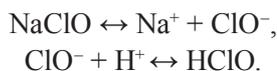
Рис. 1. Изменение концентрации HClO и ClO^- (а) и зависимость бактерицидного эффекта свободного хлора (б) от pH

При санитарно-бактериологической оценке качества городских сточных вод обязательным является определение коли-индекса. Этот контроль проводят по содержанию в сточных водах лактозоположительных кишечных палочек (ЛКП). Этот же показатель определяют при оценке качества воды водоема, в который сбрасывают сточные воды.

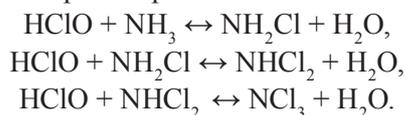
Как видно на рис. 1, а, при $\text{pH} > 4$ свободного хлора в воде практически нет, а в наиболее распространенном для сточных вод диапазоне pH от 6,5 до 8,5 присутствуют хлорноватистая кислота и гипохлорит-ион. Анализ зависимости времени контакта, необходимого для снижения индекса ЛКП на 99,9 %, от pH обрабатываемой воды рис. 1, б показывает, что необходимая длительность экспозиции возрастает с 8–10 мин при $\text{pH} = 6$, до 180 мин при $\text{pH} = 11$, в наиболее распространенном диапазоне pH (6,5–8,5) время контакта должно составлять 20–40 мин.

Таким образом, недиссоциированная хлорноватистая кислота и гипохлорит-ион — это основные бактерицидные соединения хлора в воде при обычных для сточных вод значениях pH.

Гидролиз гипохлорита натрия (кальция) также зависит от pH среды и происходит с образованием гипохлорит-ионов и хлорноватистой кислоты:



Хлор, хлорноватистая кислота и гипохлориты взаимодействуют с присутствующими в воде аммиаком, аммонийными или органическими солями, содержащими аминогруппы, образуя при этом моно- и дихлорамины, а также треххлористый азот:



При гидролизе этих соединений выделяется и активный хлор [1].

Дозу хлора, необходимую для обеззараживания воды, в связи со сложной зависимостью хлорпоглощаемости от некоторых факторов определяют, исходя из величины остаточного хлора. Известно, что при остаточном хлоре более 0,3 мг/л после 30-минутного контакта обеззараживание удовлетворительное. Рекомендуемая доза хлора для обеззараживания сточных вод равна 8...15 мг/л при обеспечении времени контакта 20...30 мин [3].

Для гарантированного обеззараживания воды в ней поддерживают остаточную концентрацию свободного хлора, равную 1,5 мг/л при времени контакта 30 мин и 1,0 мг/л при контакте в течение 60 мин. В табл. 2 представлена рекомендуемая доза хлора в зависимости от степени очистки сточной воды.

Таблица 2

Обеззараживание сточных вод хлорированием

Степень очистки	Доза хлора, мг/л	Остаточный хлор (мг/л) при времени контакта, мин		
		15	30	60
Неочищенный сток	20–30	4–5	3–4	—
После механической очистки	10	3–4	1,5–3,0	—
После механохимической или неполной биологической очистки	5	1,5–2,0	1,5	1,0
После полной биологической, физико-химической и глубокой очистки	3	1,5–2,0	1,5	1,0

Перечень реагентов, наиболее часто применяемых для хлорирования сточных вод, приведен в табл. 3 [1].

Таблица 3

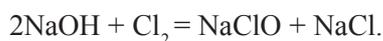
Перечень реагентов, применяемых для хлорирования сточных вод

Реагент, материал	ГОСТ, ТУ	Основное вещество	
		химическое обозначение	содержание, %
Кальция гипохлорит нейтральный	ГОСТ 2563-82Е	Ca(ClO) ₂	Марка А. Активный хлор не менее: 72,0 (сорт высший) 64,0 (сорт I) 52,0 (сорт II)
Кальция гипохлорит водорастворимый	ТУ 6-01-1258-81	Ca(ClO) ₂	Активный хлор не менее: 30,0 (сорт I) 24,0 (сорт II) 18,0 (сорт III)
Кальция гипохлорит санитарно-технический	ТУ 6-01-12-74-81	Ca(ClO) ₂	Активный хлор не менее 40,0
Натрия гипохлорит	ТУ 2432-81	NaClO	Активный хлор не менее: 90,0 г/л (марка А) 60,0 г/л (марка Б)
Хлор жидкий	ГОСТ 6718-93	Cl ₂	Не менее: 99,8 (сорт высший) 99,6 (сорт I)

Наиболее приемлемыми для судовых условий из хлорсодержащих обеззараживающих реагентов следует считать гипохлорит натрия и гипохлорит кальция, менее надежным — хлорную известь.

Гипохлорит натрия NaClO поставляется в виде сиропообразного зеленовато-желтого раствора, не содержащего осадка и взвешенных частиц, в специальных гуммированных цистернах или покрытых винилпластом контейнерах [1].

Раствор гипохлорита натрия на воздухе разлагается, поэтому его необходимо хранить в плотно закрытой емкости в сухом прохладном помещении. Не следует заполнять гипохлоритом полностью расходную емкость установки, если известно, что раствор будет находиться в ней несколько суток. В этом случае следует периодически добавлять в емкость свежий раствор. Гипохлорит натрия образуется при пропускании газообразного хлора через охлаждаемый раствор щелочи:

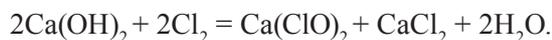


Концентрация активного хлора в таком растворе 10...18 % [3]. Возможно получение гипохлорита натрия на месте использования электролизом поваренной соли в специальных аппаратах — электролизерах.

Гипохлорит кальция $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ — это белый кристаллический порошок, влажность которого не превышает 2 %. Его получают хлорированием известкового молока при температуре 25...30 °C:



Хлорная известь $\text{Ca}(\text{Cl})\text{OCl}$ — смесь гипохлорита, хлорида, и гидроксида кальция. Она подвержена быстрому разложению как в сухом виде, так и в виде раствора. Ее получают взаимодействием хлора с гашеной известью (гидроксидом кальция):



Реально продукт, получаемый хлорированием гидроксида кальция, является смесью соединений, образованных молекулами $\text{Ca}(\text{OCl})_2$, CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и кристаллизационной воды. Формально его состав выражают формулой $\text{Ca}(\text{Cl})\text{OCl}$. Бактерицидные свойства хлорной извести целиком зависят от имеющегося в ней аниона хлорноватистой кислоты. Содержание активного хлора в хлорной извести может достигать 32...36 %.

Хлорная известь гигроскопична и малостойка из-за реакции гидролиза и распада под влиянием света и углекислоты. В результате гидролиза образуется хлорноватистая кислота, которая обеспечивает процесс обеззараживания:



Определить правильную дозу обеззараживающего раствора, подаваемого в сточные воды, можно только по количеству остаточного хлора в обработанной воде, содержание которого при сбросе воды в водоем не должно превышать 5 мг/л. В то же время надежное обеззараживание обеспечивается при содержании остаточного хлора в обеззараженной воде не ниже 1,5 мг/л [3].

Качество очистки зависит от количества загрязнений в исходной воде, поступающей в установку. Состав воды в течение суток существенно изменяется. Следовательно, концентрация остаточного хлора в обработанной воде может изменяться в более широком диапазоне, чем 1,5 % мг/л.

Таким образом, в настоящей статье проанализирована возможность использовать хлор и его соединения в установках для обеззараживания сточной воды. Показано, что при наличии определенных недостатков такой способ обеззараживания остается целесообразным к применению.

Список литературы

1. Отведение и очистка сточных вод Санкт-Петербурга / под общ. ред. Ф. В. Кармазинова. — СПб.: Новый журнал, 2002. — 683 с.
2. Кульский Л. А. Справочник по свойствам, методам анализа и очистке воды: в 2 ч. / Л. А. Кульский [и др.]. — Киев: Наук. думка, 1980. — 1206 с.
3. Зубрилов С. П. Охрана окружающей среды при эксплуатации судов / С. П. Зубрилов, Ю. Г. Ищук, В. И. Косовский. — Л.: Судостроение, 1989. — 256 с.