



Матеріали XXIII Міжнародної науково-практичної конференції
«Екологія. Людина. Суспільство» (м. Київ, Україна, 7 грудня 2023 р.)

Handbook of the XXIII International Science Conference
«Ecology. Human. Society» (December 7, 2023 Kyiv, Ukraine)

ISSN (Online) 2710-3315

DOI: <https://doi.org/10.20535/EHS2710-3315.2023.290976>

УДК 543.3:546.134

АНАЛІЗ СУЧАСНИХ ПОГЛЯДІВ НА ПОБІЧНІ ПРОДУКТИ ОЧИЩЕННЯ ВОДИ ДІОКСИДОМ ХЛОРУ

Олександр БОНДАРЧУК¹, Лариса СПАСЬОНОВА¹, Андрій МОКІЄНКО²

¹Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського
Берестейський проспект, 37, Україна, м. Київ 03056, Україна
e-mail: bondarchukau@gmail.com

²Національний університет «Острозька академія»
вул. Семінарська, 2, м. Острог, Рівненська обл. 35800, Україна
e-mail: osa@oa.edu.ua

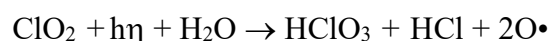
Окиснення є універсальним інструментом обробки води, який можна використовувати для дезінфекції, деградації забруднюючих речовин і для покращення інших варіантів обробки. Дезінфікуючим засобом, який найбільш часто використовується, для очищення питної води є хлор. Основним недоліком хлорування є утворення небажаних побічних продуктів дезінфекції. Іншою альтернативою застосуванню вільного хлору є діоксид хлору (ClO_2). На початку, ClO_2 використовувався для мінімізації утворення хлорфенолу під час хлорування. Перевага мінімізації утворення хлорованих побічних продуктів дезінфекції збільшила інтерес до ClO_2 після встановлення жорстких вимог до вмісту у питній воді тригалометанів (ТГМ).

Метою даного дослідження є аналіз сучасних поглядів на побічні продукти очищення води діоксидом хлору.

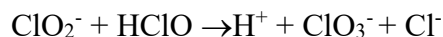
Діоксид хлору (ClO_2) в основному застосовується для передокиснення води для деструкції органічних і неорганічних сполук, зменшення мікробіологічних забруднень і покращення седиментації. Крім того, застосування ClO_2 для очищення води запобігає повторному мікробному росту в системі розподілу. Незважаючи на те, що дезінфікуючий ефект ClO_2 відомий певний час, потенційне використання для ослаблення мікробіологічних забруднень під час окиснення при обробці стічних вод або попереднього окиснення питної води привернуло увагу лише в останні два десятиліття [1].

Хоча ClO_2 пригнічує утворення деяких шкідливих DBP, основним продуктом реакцій ClO_2 у воді є хлорит (ClO_2^-). Хлорит регламентується у питній воді з максимальним рівнем забруднення 0,7 мг/дм³ (10 мкМ) VOO_3 ; 1,0 (15 мкМ) мг/дм³ у Сполучених Штатах і 0,2 мг/дм³ (3 мкМ) у Німеччині. Виходячи з припущення, що 30-70% ClO_2 перетворюється на хлорит [2], максимальна доза ClO_2 обмежена від 1,2 (18 мкМ) до 1,4 мг/л (21 мкМ). Крім того, утворюється хлорат як інший неорганічний побічний продукт (стандарт хлорату для питної води становить 0,7 мг/дм³), але в нижчих концентраціях, ніж хлорит.

Утворення хлоритів та хлоратів у воді може мати місце внаслідок розпаду ClO_2 у лужному середовищі або під дією світла:



Хлорати можуть утворюватися при окисненні хлоритів хлорнуватистою кислотою відповідно реакції:



Як відомо, усі дезінфекційні засоби мають реакційні молекули, здатні змінити хімічну природу органічних речовин у воді. Тому проблема альтернативних дезінфектантів пов'язана також з іншими аспектами обробки води, зокрема з проблемою видалення органічних забруднювачів з води до дезінфекції.

Утворення хлоритів протікає приблизно з виходом 60-70 % у розрахунку на використаний діоксид хлору, тобто – 1 мг ClO_2 відновлюється до 0,6-0,7 мг ClO_2^- . За іншими даними вихід хлоритів становить 50-70 % залежно від якості води.

Утворення хлоритів при знезараженні води ClO_2 та галогенопохідних органічних сполук під впливом Cl_2 може бути зведено до мінімуму при знезараженні води з великим вмістом бромідів. Результати експериментів показали, що швидкість утворення хлоритів відображає швидкість споживання ClO_2 , при цьому кількість хлоритів, що утворюються, становить 60 % від поглиненого ClO_2 . При знезаражуванні води хлоруванням в результаті окиснення бромідів ClO_2 утворюється Br_2 , який реагує з органічними сполуками більш інтенсивно, ніж хлор, з утворенням тригалометанів (ТГМ) і галогенорганічних сполук (ГОС). Зменшення кількості небажаних продуктів спостерігалось при обробці води ClO_2 та його реакції з органічними домішками до введення Cl_2 . Попередня обробка води ClO_2 у концентрації 1 мг/дм³ за 2 години до застосування Cl_2 у концентрації 2 мг/дм³ сприяло зменшенню утворення ТГМ на 60 % порівняно з їх кількістю, що утворюється при дії тільки Cl_2 . При цьому утворення хлоритів зменшується на 90 % порівняно з їх кількістю, що утворюється при дії тільки ClO_2 .

Зменшення неорганічних побічних продуктів діоксиду хлору у питній воді – іонів хлориту та хлорату – актуальна проблема, якщо розглядати ClO_2 як адекватну альтернативу при обробці води. Використання іонів сульфату або діоксиду сірки дозволяє видалити хлорит-іон до рівня нижче 0,1 мг/дм³ протягом хвилини з подальшою обробкою вільним хлором для видалення сульфат-іону та діоксиду сірки. Стехіометрія та кінетика реакцій описані для рН 5,5-8,5 таким чином, щоб результати могли бути застосовані безпосередньо до існуючих схем обробки питної води.

Результати лабораторних дослідів, які мали на меті вивчення впливу органічних домішок на утворення хлоритів при обробці води ClO_2 , показали наступне. При високих концентраціях органічних домішок у воді використання ClO_2 для хлорування води призводить до утворення хлоритів, при цьому необхідна залишкова доза ClO_2 в обробленій воді не досягається. Тому для вод із високою концентрацією органічних домішок використання ClO_2 доцільно у разі, якщо здійснюється видалення з води хлоритів. Показано, що для видалення хлоритів може бути використане активоване вугілля, проте з часом його ємність значно падає.

Встановлено, що можливий надлишок хлоритів легко усувається фільтруванням через активоване вугілля або відновленням до хлоридів при дозуванні у воду сульфатів та інших відновників. Проведені дослідження щодо видалення хлоритів за допомогою іонів двовалентного заліза, які додаються як коагулянти до природної води, “передокисненої” діоксидом хлору, показали, що хлорити відновлюються до безпечних хлоридів. Цей метод дає можливість діоксиду хлору залишитися оптимальною альтернативою хлору без обмеження концентрацій та гарантувати безпеку для споживача та навколишнього середовища. Особливо він ефективний для передокислення природної води, яка забруднена органічними речовинами, оскільки не ініціює утворення тригалогенметанів та інших хлорорганічних речовин.

У дослідженні проб води різного походження (альпійське озеро, штучне озеро та річка) піддавали комплексному очищенню, що включає передокиснення, коагуляцію/флокуляцію, адсорбцію на гранульованому активованому вугіллі та дезінфекцію. Оцінювали вплив обробки на ClO_2 -поглинання та формування побічних продуктів дезінфекції (ТГМ, адсорбований органічний галоген (АОГ), хлорит та хлорат). Результати показали, що коагуляція/флокуляція та адсорбція на активованому вугіллі мають найбільший вплив на скорочення споживання дезінфектанту. Передокиснення води штучного озера KMnO_4 і NaClO показувало найвище ClO_2 -поглинання. Незалежно від водного джерела кількість хлориту за схемою $\text{ClO}_2 - \text{NaClO}$ була на 40-60 % нижчою, ніж за схемами $\text{ClO}_2 - \text{KMnO}_4$ або $\text{ClO}_2 - \text{ClO}_2$. Гіпохлорит натрію (NaClO) призводив до формування АОГ і ТГМ у воді штучного озера (до 60 і 20 мкг/дм^3 відповідно), у той час як при окисненні ClO_2 формування ТГМ було меншим на 98 % порівняно з NaClO . Подальша обробка залізовмісним коагулянт/флокулянт під час попереднього окиснення видаляла хлорит на 90 %, головним чином, через його відновлення до хлориду. Подальша адсорбція на активованому вугіллі видаляла АОГ і ТГМ відповідно на 50-60 % та 30-98 % і закінчувала видалення хлорату та хлориту.

Отримані дані щодо утворення хлоритів при обробці води (природної, очищеної, хлорованої) дозволяють констатувати, що вихід хлоритів залежить від наступних факторів:

- концентрації розчинених у воді органічних та неорганічних речовин та їх хімічної природи;

- рН води;
- рівнів мікробного забруднення води;
- введеної дози діоксиду хлору;
- тривалості контакту діоксиду хлору з водою;
- температури;
- концентрації залишкового вільного хлору.

Вихід хлоритів як побічних продуктів знезараження діоксидом хлору характерний для кожного конкретного зразка води і може становити від 0 до 70 % від введеного або поглиненого діоксиду хлору. Концентрація хлоритів змінюється у часі, оскільки хлорити вступають із компонентами води (мікробіологічними і хімічними) в окислювально-відновні реакції, швидкості яких значно нижчі ніж з діоксидом хлору.

Варто зазначити, що високі варіації виходу хлориту та хлорату та відсутня частка в балансі хлору ще навряд чи зрозумілі. Утворення цих неорганічних, а також органічних побічних продуктів може змінюватися залежно від реакційноздатних фрагментів реакційних партнерів ClO_2 . Також повідомляється, що попереднє окиснення ClO_2 може змінити утворення DBP у наступних процесах, таких як хлорування. Крім того, в останніх роботах з ClO_2 показано, що механізми реакції набагато складніші, ніж очікувалося.

Діоксид хлору реагує з багатими на електрони фрагментами, включаючи феноли, аніліни, відновлену сірку, активовані аміни, та з такими, що мають подвійні зв'язки, а також деякими неорганічними сполуками, такими як Fe(II) та йод. З іншого боку, ClO_2 майже не реагує з первинними амінами та всіма позитивно зарядженими амінами. Швидкість реакції ClO_2 з різними фрагментами може змінюватися більш ніж на 10 порядків, що вказує на високу селективність ClO_2 для практики очищення води,

Це можна продемонструвати на прикладі фенолу, який є слабкою кислотою і дисоціює у воді на фенолят і фенол. Фенол майже не реагує з ClO_2 , а фенолят реагує дуже швидко. Отже, за типових умов обробки води ($\text{pH} \geq 6$) фенолят є основним реакційноздатним компонентом і швидкість реакції, що спостерігається, значно зростає зі зростанням рН через збільшення частки феноляту.

Виходи хлориту можуть коливатися від 30 % до 70 % на спожитий ClO_2 . Повідомлені виходи хлорату набагато менші (< 20 %). Цей малий вихід також може включати хлорат, який утворюється під час генерування ClO_2 , у побічних реакціях з іншими хімічними речовинами, диспропорціонування ClO_2 або фотореакцій залишкового ClO_2 у воді під впливом сонячного світла [1].

За іншими даними [3], у разі обробки води ClO_2 зазвичай до 60 % застосованої дози ClO_2 перетворюється на хлорит-іон, а 8–10 % перетворюється на хлорат-іон, на утворення якого впливає наявність різноманітних органічних і неорганічних компонентів у довікллі.

У роботі [4] було досліджено наявність у питній воді хлориту та хлорату. Двісті дев'яносто чотири зразки питної води було зібрано з семи опріснювальних установок (DP), чотирьох резервуарів (R) і восьми мечетей (M), розташованих у різних місцях південного та північного Катару. Рівні концентрації ClO_2 коливалися від 0,38 до <0,02 мг/дм³ із середніми значеннями 0,17; 0,12 і 0,04 мг/дм³ для DP, R і M відповідно. Рівні хлориту коливалися від 13 мкг/дм³ до 440 мкг/дм³, із середніми значеннями від 13 до 230 мкг/дм³, 77-320 мкг/дм³ і 85-440 мкг/дм³ для DP, R і M відповідно. Рівні хлорату коливалися від 11 мкг/ дм³ до 280 мкг/ дм³, середні значення коливалися від 36 до 280 мкг/ дм³, 11-200 мкг/ дм³ і 11-150 мкг/ дм³ для DP, R і M відповідно. Всі концентрації DBP потрапили в діапазон нормативних обмежень, встановлених Всесвітньою організацією охорони здоров'я (ВООЗ) [5].

Утворення DBP в контексті окиснення ClO_2 можна мінімізувати двома різними способами. Перший спосіб полягає у використанні варіантів попередньої обробки для мінімізації побічних продуктів, пов'язаних із ClO_2 , наприклад попереднє озонування. Другий — це використання ClO_2 як попереднього окиснювача для мінімізації утворення побічних продуктів інших дезінфікуючих засобів (наприклад, хлору, хлораміну). Саме цей метод обґрунтовано результатами досліджень в Україні [6].

Експериментально обґрунтовано та впроваджено оптимальну схему послідовного комбінованого застосування діоксиду хлору та хлору (хлор-газу чи гіпохлориту натрію) для знезараження питної води: діоксид хлору вводиться на стадії передокиснення, а хлор – на стадії постзнезараження. В залежності від якості вихідної води ефективна доза діоксиду хлору на стадії передокиснення становить 1,0 – 1,5 мг/дм³, що в 3-4 рази менше за дозу хлору, достатню для досягнення подібного ефекту.

За такою схемою вже на стадії передокиснення поліпшуються органолептичні властивості води, попереджується утворення тригалогенметанів, забезпечується первинне знезараження води, у т.ч. щодо вірусів, відбувається часткове окиснення органічних сполук, що видаляють згодом у процесі коагуляційного очищення.

Хлорування природної води, що пройшла передокиснення діоксидом хлору, призводить до повного окиснення хлоритів, які утворилися, до діоксиду хлору, що підвищує ефективність знезараження та забезпечує бактеріостатичний ефект (продовження дію) у водорозподільчих мережах.

Ретроспективний аналіз ефективності впровадження технології комбінованого знезараження питної води діоксидом хлору та гіпохлоритом натрію на комунальному підприємстві «Виробниче управління водопровідно-каналізаційного господарства» Горішньоплавнівської міської ради (м. Горішні Плавні, Кременчуцький район, Полтавська область) показав наступне: комплексна послідовна дія діоксиду хлору та хлору має гігієнічний (знижується кількість побічних продуктів) та економічний (витрати окиснювачів зменшуються) ефекти; результати моніторингу вмісту діоксиду хлору та хлоритів свідчать про відповідність якості питної води чинним вимогам щодо вмісту хлоритів у питній воді [7].

Технологічну схему комбінування діоксиду хлору і хлору слід вважати найбільш оптимальною у тому числі з точки зору мінімізації вмісту побічних продуктів дезінфекції у питній воді.

Література:

1. Mechanisms and byproduct formation in the application of chlorine dioxide. M. S. Abdighahroudi et al. *Comprehensive Analytical Chemistry*. 2021. V. 92. P. 51-83.
2. Мокиєнко А. В. Диоксид хлора: применение в технологиях водоподготовки. 2-е изд. перераб и доп. Одесса : «Фенікс», 2021. 336 с.
3. Padhi R.K., Subramanian S., Satpathy K.K. Formation, distribution, and speciation of DBPs (THMs, HAAs, ClO₂ – and ClO₃ –) during treatment of different source water with chlorine and chlorine dioxide. *Chemosphere*. 2019. V. 218. P. 540-550.
4. Disinfection by-products of chlorine dioxide (chlorite, chlorate, and trihalomethanes): Occurrence in drinking water in Qatar. F. Al-Otoum et al. *Chemosphere*. 2016. V. 164. P. 649-656.
5. Guidelines for drinking-water quality: fourth edition incorporating the first addendum. Geneva: World Health Organization; 2017. 631 p. Licence: CC BY-NC-SA 3.0 IGO. Режим доступу: <https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/254637/9789241549950-eng.pdf>
6. Петренко Н. Ф. Наукове обґрунтування комбінованих методів знезараження питної води. Дис. ... д. б. н: 14.02.01 ДУ „Інститут гігієни та медичної екології ім. О.М. Марзєєва Академії медичних наук України”. К., 2012. 396 с.
7. Спасьонова Л.М., Бондарчук О.Ю., Мокієнко А.В. Ретроспективний аналіз ефективності впровадження технології комбінованого знезараження питної води діоксидом хлору та гіпохлоритом натрію. Вчені записки ТНУ імені В.І. Вернадського. Серія: Технічні науки. 2023. Том 34 (73), № 4. С. 207-212.