

А. В. Мокиенко

ДИОКСИД ХЛОРА: ПРИМЕНЕНИЕ В ТЕХНОЛОГИЯХ ВОДОПОДГОТОВКИ

А. В. МОКИЕНКО

ДИОКСИД ХЛОРА:

ПРИМЕНЕНИЕ В ТЕХНОЛОГИЯХ ВОДОПОДГОТОВКИ

А. В. МОКИЕНКО

**ДИОКСИД ХЛОРА:
ПРИМЕНЕНИЕ В ТЕХНОЛОГИЯХ
ВОДОПОДГОТОВКИ**

2-е издание,
переработанное и дополненное

Одесса
«Фенікс»
2021

УДК 546.134:628.16
М 74

*Рекомендовано к печати ученым советом ГП «Украинский
научно-исследовательский институт медицины транспорта»
Министерства здравоохранения Украины
(протокол № 616 от 12.2020 г.)*

Рецензенты:

Прокопов В. А. – доктор медицинских наук, профессор, заведующий лабораторией природных, питьевых вод ГУ «Институт общественного здоровья им. А. Н. Марзеева НАМН Украины», Заслуженный деятель науки и техники Украины, лауреат премии Кабинета Министров Украины;

Гаркавий С. И. – доктор медицинских наук, профессор, заведующий кафедрой гигиены и экологии № 3 Национального медицинского университета им. А. А. Богомольца, лауреат Государственной премии Украины, лауреат премии НАМН Украины в области профилактической медицины

Мокиенко А.В.

М 74 Диоксид хлора: применение в технологиях водоподготовки : монография. 2-е изд. перераб и доп. / А. В. Мокиенко. – Одесса : «Фенікс», 2021. – 336 с.
ISBN 978-966-928-646-8

Монография посвящена важной актуальной проблеме обеспечения эпидемиологической безопасности питьевой воды. В книге рассказывается об основных аспектах применения диоксида хлора как высокоэффективного дезинфектанта и окислителя в технологиях водоподготовки. Во втором издании подробно рассмотрен химический и существенно расширены технологический и экологический аспекты использования диоксида хлора в процессах очистки и обеззараживания воды. Представлены результаты собственных исследований. Обоснована необходимость внедрения диоксида хлора в практику водоснабжения и водоотведения.

Монография рассчитана на широкий круг читателей, в том числе на гигиенистов, экологов, технологов водоочистки.

УДК 546.134:628.16

ISBN 978-966-928-646-8

© А. В. Мокиенко, 2021

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	6
РАЗДЕЛ 1. ИСТОРИЧЕСКАЯ СПРАВКА	9
РАЗДЕЛ 2. РЕАКЦИИ ДИОКСИДА ХЛОРА С КОМПОНЕНТАМИ ВОДЫ	13
2.1. Физико-химические свойства диоксида хлора	13
2.2. Реакции диоксида хлора с органическими соединениями	19
2.3. Реакции диоксида хлора с неорганическими соединениями	51
2.4. Особенности образования хлоритов и хлоратов	53
РАЗДЕЛ 3. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ДИОКСИДА ХЛОРА	83
РАЗДЕЛ 4. ПРИМЕНЕНИЕ ДИОКСИДА ХЛОРА В ТЕХНОЛОГИЯХ ВОДОПОДГОТОВКИ	107
4.1. Общая характеристика применения диоксида хлора в водоподготовке	107
4.2. Опыт применения диоксида хлора в технологиях водоподготовки	116
4.3. Гигиеническая оценка применения диоксида хлора для очистки и обеззараживания воды в системах централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения.	149
4.3.1. Гигиеническая оценка вторичного обеззараживания диоксидом хлора воды централизованного хозяйственно- питьевого водоснабжения г. Южного	149
4.3.2. Гигиеническая оценка первичного обеззараживания (предокисления) диоксидом хлора воды Изобильненского водохранилища	151
4.3.3. Гигиеническая оценка обеззараживания диоксидом хлора воды оз.Ялпуг	158
4.3.4. Гигиеническая оценка обеззараживания диоксидом хлора воды из подземных источников (г. Новополоцк, Республика Беларусь)	165

4.3.5. Гигиеническая оценка применения диоксида хлора для подготовки централизованного хозяйственно-питьевого назначения г. Желтые Воды	167
4.3.6. Гигиеническая оценка применения диоксида хлора для подготовки воды централизованного хозяйственно-питьевого назначения г. Кременчуг.	174
4.3.7. Гигиеническая оценка применения диоксида хлора для подготовки воды централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения г. Севастополь.	180
4.3.8. Гигиеническая оценка использования диоксида хлора в технологии подготовки питьевой воды на Днепровском водопроводе г. Киева.	197
4.3.9. Некоторые результаты использования диоксида хлора в технологии подготовки питьевой воды на Комунальном предприятии «Производственное управление водопроводно-канализационного хозяйства» Горишнеплавневского городского совета (г. Горишние Плавни, Кременчугский район, Полтавская область)	193
4.3.10. Гигиенический регламент обеззараживания воды диоксидом хлора	194
4.4. Обеззараживание диоксидом хлора сточных вод.	195
4.4.1. Гигиеническая оценка использования диоксида хлора для обеззараживания воды в системе оборотного водопользования	204
4.4.2. Исследования эффективности обеззараживания диоксидом хлора вторично-очищенных городских смешанных (промышленно-бытовых) сточных вод	208
4.4.2.1. Оценка качества очистки городских смешанных (промышленно-бытовых) сточных вод СБО «Южная» г. Одессы	209
4.4.2.2. Исследования эффективности обеззараживания диоксидом хлора вторично-очищенных городских смешанных (промышленно-бытовых) сточных вод	216
4.4.3. Обеззараживание сточных вод локальных систем водоотведения, в том числе на объектах транспорта, таблетированным препаратом диоксида хлора	216

4.5. Дезинфекция диоксидом хлора водоочистного оборудования, фильтрующих материалов, сорбентов.	218
РАЗДЕЛ 5. ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ДИОКСИДА ХЛОРА В ВОДОПОДГОТОВКЕ	
5.1. Исследования влияния хлоритов на морфофункциональные свойства многоклеточной зеленой водоросли <i>Ulva rigida</i> Ag	241
5.2. Исследования токсичности хлоритов для пресноводных и морских беспозвоночных <i>Daphnia magna</i> Straus и <i>Artemia salina</i> L	245
5.3. Исследования токсичности хлоратов для коротко – циклических планктонных гидробионтов <i>Daphnia magna</i> Straus и <i>Nitocra spinipes</i> Boeck	248
РАЗДЕЛ 6. ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ДИОКСИДА ХЛОРА В ДРУГИХ ОТРАСЛЯХ ПРОМЫШЛЕННОСТИ	
РАЗДЕЛ 7. ЭКОНОМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ДИОКСИДА ХЛОРА В ВОДОПОДГОТОВКЕ	
РАЗДЕЛ 8. АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ ДИОКСИДА ХЛОРА И ЕГО НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ	
8.1. Иодометрический метод	279
8.2. Метод определения с применением N,N-диэтил-пара-фенилендиамин-сульфата (ДФД)	292
8.3. Другие методы	298
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	308
ПРИЛОЖЕНИЕ	
Методичні рекомендації МР 2.2.4-147-2007 Санітарно-епідеміологічний нагляд за знезараженням води у системах централізованого господарсько-питного водопостачання діоксидом хлору	315

ВВЕДЕНИЕ

Анализ состояния питьевого водоснабжения населения большинства городов Украины показал, что качество питьевой воды и уровень ее потребления остаются неудовлетворительными, а в ряде населенных пунктов эта проблема приобрела кризисный характер.

К числу основных недостатков организации обеспечения населения питьевой водой следует отнести:

- несовершенство законодательной базы и недостаточно эффективный контроль над исполнением нормативных и правовых основ деятельности в сфере питьевого водоснабжения;
- неудовлетворительное санитарное и экологическое состояние поверхностных источников хозяйственно-питьевого водоснабжения, недостаточное использование более защищенных от загрязнения подземных водоисточников;
- применение несовершенных технологий на водопроводных очистных сооружениях, построенных в соответствии с действующими нормативами; однако они уже не в состоянии препятствовать попаданию в питьевую воду веществ, действие которых на организм человека становится реальной угрозой его здоровью;
- ухудшающееся состояние водопроводных сетей и сооружений, а также нарушение режимов их эксплуатации;
- слабая материально-техническая база лабораторного контроля качества питьевой воды на всех этапах ее поступления к потребителям;
- неудовлетворительное информационное обеспечение населения о качественных параметрах подаваемой воды и рекомендуемых методах и средствах ее доочистки.

Повышенный интерес к диоксиду хлора как окислителю и дезинфектанту, по сравнению с озоном и хлором, возник относительно недавно. Так, если первые сообщения об использовании хлора [1] и озона [2] для обеззараживания воды в российской литературе датируются концом XIX - началом XX века, то начало исследований по обоснованию применения диоксида хлора для этой цели следует отнести к 40-м годам. В последующие годы количество работ по этой актуальной теме неуклонно нарастало, достигнув пика в период 70-80-х годов после установления взаимосвязи хлорирования воды с образованием хлорорганических соединений, обладающих рядом отдаленных последствий для здоровья человека. Вместе с тем, следует констатировать относительно небольшое число обобщающих работ о диоксиде хлора до настоящего времени [3-5], включая первое издание этой книги [6].

Основная цель 2-го издания данной книги состояла в расширении существующей научной информации через призму накопленного и дополненного в последние годы опыта гигиенических исследований по оценке внедрения диоксида хлора в различные технологические схемы водоподготовки, а также в обосновании применения этого средства для обеззараживания воды в системе оборотного водопользования (ЗАО «Запорожжкокс», г. Запорожье), сточных вод, для дезинфекции активного угля и локальных систем водоснабжения.

За прошедшие 15 лет автор принял активное участие в написании и издании книг [7-9], выход которых снял необходимость освещения вопросов микробной контаминации воды, биоцидного действия и токсикологии диоксида хлора и его производных (хлоритов и хлоратов). Вместе с тем, технологический и экотоксикологический

фрагменты существенно расширены за счет новых данных.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зембицкий Ф.К. Очистка химическимъ способомъ воды для питья. Дис. на степень доктора медицины. СПб.1886. 86 с.
2. Хлопинъ В.Ф., Добровольский К.Э. Обеззараживание питьевой воды посредством озона въ примененіи къ улучшенію водоснабженія С-Петербурга. СПб: Тип. М-ва внутренних дел. 1907. 44 с.
3. Прокопов В.А., Толстопятова Г.В., Мактаз Э.Д. Гигиенические аспекты применения диоксида хлора в питьевом водоснабжении. *Химия и технология воды*. 1997. Т.19(3). С.275-288.
4. Aieta E., Berg J.D. A Review of Chlorine Dioxide in Drinking Water Treatment. *J. AWWA*. 1986. V. 78(6). P.62-72.
5. Lykins B.W., Goodrich J.A., Hoff J.C. Concerns with using chlorine dioxide disinfection in the USA. *Aqua*. 1990. V. 39(6) P. 376-386.
6. Петренко Н. Ф., Мокиенко А. В. Диоксид хлора: применение в технологиях водоподготовки. Одесса. Изд-во "Optimum". 2005. 486 с.
7. Вода и водно-обусловленные инфекции А. В. Мокиенко и др. Одесса. «Лерадрук». 2008. Т. 1. 412 с.
8. Вода и водно-обусловленные инфекции А. В. Мокиенко и др. Одесса. ООО «РА «АРТ-В». 2008. Т. 2. 288 с.
9. Мокиенко А.В., Петренко Н.Ф., Гоженко А.И. Обеззараживание воды. Гигиенические и медико-экологические аспекты. Т. 2. Диоксид хлора. Одесса. ТЭС. 2012. 604 с.

РАЗДЕЛ 1 ИСТОРИЧЕСКАЯ СПРАВКА

Диоксид хлора впервые был получен в 1811 году Humphrey Davy, который назвал этот зелено-желтый газ euehlorine. Исходными продуктами являлись хлорат калия и серная кислота. Первая ссылка в литературе относительно диоксида хлора относится к 1843 году, когда Millon получил зелено-желтый газ, восстанавливая хлорат калия соляной кислотой. В 1881 году Garzarolli-Thurnlackh идентифицирован этот газ как диоксид хлора [4, введение].

В 1940 году Taylor с соавт. сообщили о высокой эффективности хлорита натрия как отбеливающего средства. Авторы также обсуждали вопрос производства газа диоксида хлора в результате реакции окисления хлорита натрия хлором [4, введение].

Применение диоксида хлора для обработки питьевой воды получило развитие только с появлением коммерческой готовности промышленного производства хлорита натрия, который является до настоящего времени основным исходным реагентом при производстве диоксида хлора. Первое сообщение о промышленном применении диоксида хлора для обработки питьевой воды на водоочистой станции Ниагарского водопада датируется 1944 годом [4, введение].

В 1977 году 103 водоочистные станции в Соединенных Штатах и 10 в Канаде использовали диоксид хлора для подготовки воды; в Европе несколько тысяч предприятий водоподготовки применяли диоксид хлора, главным образом, как финальный дезинфектант в системах водораспределения. В США по состоянию на 1986 год число оборудования для обработки воды диоксидом хлора

составляло порядка 400 единиц с тенденцией к росту [5, введение].

Следует отметить, что в СССР первое диссертационное исследование по гигиенической оценке диоксида хлора как средства для обеззараживания питьевой воды было выполнено в 1943 году Н.Н. Трахтман на кафедре коммунальной гигиены I Московского государственного ордена Ленина медицинского института [1, 32]. Впоследствии изучение диоксида хлора было продолжено коллективом авторов в составе Т.С. Бедулевич, М.Н. Светлаковой, Н.Н. Трахтман [3].

Апробация промышленного использования диоксида хлора в СССР впервые была проведена на Томском водопроводе в 1954 году [4].

В конце 90-х годов в городах-спутниках Одессы Ильичевске (Черноморске) и Южном впервые (речь идет о странах постсоветского пространства) было внедрено оборудование по генерированию и дозированию диоксида хлора, которое успешно эксплуатируется до настоящего времени. Затем аналогичная технология внедряется в г. Желтые Воды, Днепропетровская область. В последние годы диоксид хлора используется для обработки воды в гг. Измаил (Одесская область), Горишние плавни (Полтавская область) и Киеве.

С 2002 по 2012 год в Украине защищена кандидатская и две докторские диссертации, посвященные различным гигиеническим аспектам применения диоксида хлора в технологиях водоподготовки [5-7].

Большой вклад в изучение диоксида хлора, как окислителя и дезинфектанта, внесли такие известные ученые, как Кульский Л.А., Шевченко М.А., Трахтман Н.Н., Ridenour G.M., Aieta E.M., Lykins B.W., Berg J.D., Roberts P. V., Cooper R.C., Benarde M.A., Snow W.B., Olivieri V.P., Bercz J.P., Brigano F.A.O., Scarpino P.V.,

Lubbers J.R., Bull R.J., Chen Y.S.R., Daniel F.B., Geissek D.F., Gordon G., GRIESE M.H., Harrington R.M., Hoff J.C., Geldreich E.E., White G.C., Werdehoff K.S., Abdel-Rahman M.S., Singer P.C., Taylor G.R., Taylor R.H. (США); Drouot N., Duchesne D., Lafrance P., Dvenat M., Pouiltot M., Gautier J.P. (Франция); Huang J., Wang L., Ren N. (КНР); Katz A., Narkis N, Rav-Acha Ch., Limoni B. (Израиль); Roeske W., Schalekamp M., Schrott J., Schulze E. (ФРГ); Van Dijklooyard A.M. (Голландия), Sansebasttano G., Monarca S., Nardi G., Feretti D., Dore F., Francesconi A., Sorlini S. (Италия), Masschelein W. J. (Бельгия), Świetlik J., Dabrowska A., Raczuk-Stanisławiak U., Nawrocki J. (Польша).

ЛИТЕРАТУРА

1. Трахтман Н.Н. Двуокись хлора в дезинфекции воды *Гигиена и санитария*. 1946. № 10. С.10-13.
2. Трахтман Н.Н. Окислительно-восстановительные потенциалы и бактерицидное действие хлора и хлорсодержащих соединений. *Гигиена и санитария*. 1949. № 2. С.13-19.
3. Бедулевич Т.С., Светлакова М.Н., Трахтман Н.Н. Новые данные относительно применения двуокиси хлора для обеззараживания воды. *Гигиена и санитария*. 1953. № 10. С. 14-17.
4. Сегельман А.Л. Использование двуокиси хлора на Томском водопроводе с целью устранения хлорфенольного запаха. *Гигиена и санитария*. 1954. № 10. С.46-47.
5. Петренко Н.Ф. Гігієнічне обґрунтування застосування діоксиду хлору у технологіях водопідготовки. Дис. ... к. б. н. 14.02.01. Інститут

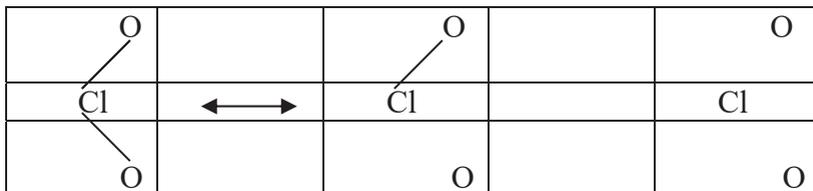
- гігієни та медичної екології ім. О.М. Марзєєва АМН України. Київ. 2002. 164 с.
6. Мокиєнко А. В. Эколого-гигиенические основы безопасности воды, обеззараженной диоксидом хлора. Дис. ... д. мед. н.: 14.02.01 ГУ «Институт гигиены и медицинской экологии им. А.Н. Марзеева АМН Украины». К.. 2009. 348 с.
 7. 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.

РАЗДЕЛ 2 РЕАКЦИИ ДИОКСИДА ХЛОРА С КОМПОНЕНТАМИ ВОДЫ

2.1 Физико - химические свойства диоксида хлора

Диоксид хлора (оксид хлора (IV), двуокись хлора) имеет молекулярную формулу ClO_2 , состоит из одного атома хлора и двух атомов кислорода, имеет симметричную структуру и угол связи $\text{O}-\text{Cl}-\text{O}$ $117-118^\circ$, длина связи $\text{Cl}-\text{O}$ $1,49\text{Å}$. Молекула диоксида хлора имеет нечетное число электронов - 19 [1-5].

Любая из электронных структур, которую можно приписать диоксиду хлора, имеет один неспаренный электрон и можно предположить, что этот неспаренный электрон резонирует между тремя атомами, а электронная структура представляет собой резонансный гибрид:



Несмотря на неспаренный электрон, диоксид хлора не проявляет заметной склонности к димеризации, возможно потому, что электрон менее локализован у центрального атома, чем в других нечетных молекулах [1].

В 1916 г. Льюис отмечал, что нечетные молекулы встречаются очень редко, обычно бывают окрашенными и всегда обладают парамагнитными свойствами [3].

Диоксид хлора при комнатной температуре газ желто-зеленого цвета, более плотный, чем воздух, с резким

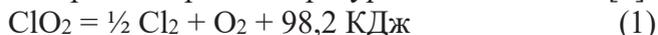
запахом, обладает раздражающим действием на верхние и нижние отделы дыхательных путей, ПДК в воздухе рабочей зоны составляет 0,1 г/л (1-й класс опасности) [6]. Физические свойства диоксида хлора, которые являются результатом межмолекулярного взаимодействия, представлены в табл. 2.1.

Таблица 2.1.

Физические свойства диоксида хлора [1-5, 7]

Физические характеристики	Диоксид хлора (ClO ₂)
Молярная масса, г/моль	67,457
Температура плавления, °С	-59,5
Температура кипения, °С	+11(9,5)
Критическая температура, °С	153
Растворимость в воде, г/л	81,6 (25°С)
Плотность газа относительно воздуха	2,326
Плотность жидкости при 0°С, кг/л	1,64
Теплота растворения в воде при 0°С, ккал/моль	6,6
Теплота испарения, ккал/моль	6,52

В газообразном состоянии диоксид хлора неустойчивое соединение, нижний концентрационный предел взрываемости (КПВ) в воздухе выше 10 %, разлагается со взрывом при температуре выше 60-70 °С [5]:



В технологиях водоподготовки поддерживается максимальное парциальное давление ClO₂ 4 кПа в газообразном состоянии или 1,2 % (по объему) для безопасного хранения дозированных растворов [8].

Диоксид хлора чувствителен к свету; молекула, поглощая свет с длиной волны 365 нм, подвергается следующим превращением :



Триоксид хлора димеризуется:



или разлагается на хлор и кислород:



В присутствии влаги газообразный диоксида хлора постепенно превращается в смесь кислот HClO , HClO_2 , HClO_3 и HClO_4 .

В характерном для питьевой воды интервале рН 6-9 диоксид хлора (в отличие от хлора) остается в водном растворе как молекулярно растворенный газ, так как равновесие реакции



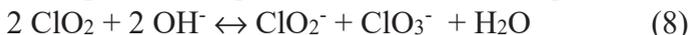
смещено влево, а константа равновесия при 20°C составляет $1,2 \times 10^{-7}$ [9].

Стабильность водных растворов диоксида хлора зависит от их концентрации, рН, температуры, действия света. Растворы с концентрациями ≥ 30 г/л нестабильные, поэтому при синтезе ClO_2 концентрации его в реакторе должны быть менее 10 мг/л при нормальном давлении и температуре 20°C , а если растворы хранятся перед дозировкой в воду, концентрация ClO_2 должна быть менее 1 г/л. По окончании процесса поглощения водой остаточный диоксид хлора сохраняется длительный период времени (даже в отдаленных разветвлениях водопроводной сети, вплоть до конечной линии), тем самым эффективно предупреждая повторное загрязнение воды. При применении диоксида хлора не требуется высокое остаточное содержание дезинфектанта [8].

В концентрациях 5 - 10 мг/л и при рН = 12 диоксид хлора остается в растворе как молекулярно растворенный газ на протяжении от 20 мин. до 3 ч. [10].

Солянокислые 2 %-ные растворы диоксида хлора неустойчивы; при хранении при +4 °С концентрация диоксида хлора через 24 часа составляет 30 % от начальной; продуктами распада являются хлориды, хлораты и хлорноватистая кислота [5, раздел 1].

При пропускании газа ClO_2 через щелочной раствор образуются хлориты и хлораты в соответствии с реакцией:



Диоксид хлора применяется в технологии подготовки питьевой воды как на стадии преокисления природной воды (обработка “сырой” воды), так и на стадии постобеззараживания (обработка очищенной воды). Реагируя со многими органическими и неорганическими соединениями в воде, ClO_2 восстанавливается в зависимости от условий и природы восстановителя до хлорит- (ClO_2^-), гипохлорит- (ClO^-) и хлорид- (Cl^-) ионов. В водных растворах могут протекать следующие полуреакции восстановления ClO_2 с соответствующими E_0 (табл. 2.2).

Реакции 1.4 и 1.13 зависят от значения pH, а реакция 1.11 - главная при подготовке питьевой воды.

Необходимо отметить, что протонизация хлорит-иона приводит к образованию хлорноватой кислоты HClO_2 , которая является сильным окислителем - реакция 1.3 (табл. 2.2).

Применение окислителей в технологиях водоподготовки основано на их химической природе и физико-химических свойствах. Использование окислителей в технологических схемах водоподготовки, особенно на стадии преокисления, приводит к окислительной деструкции токсичных органических соединений, удалению неорганических веществ, в частности, железа (II), марганца (II), окислению нитритов,

сульфидов, цианидов и др.; ускорению процесса коагуляции [2, 11].

Таблица 2.2

Стандартные ОВП (E_0) реакций, которые протекают при обеззараживании воды окислителями [1]

Реакции восстановления	$E_0, В$	№ реакции
$O_3 + 2 H^+ + 2e^- = O_2 + H_2O$	2,07	1.1
$O_3 + 2 H^+ (10^{-7}M) + 2e^- = O_2 + H_2O$	1,65	1.2
$HClO_2 + 3 H^+ + 4 e^- = Cl^- + 2 H_2O$	1,57	1.3
$ClO_2 + 4 H^+ + 5e^- = Cl^- + 2 H_2O$	1,51	1.4
$HClO + H^+ + 2 e^- = Cl^- + 2 H_2O$	1,49	1.5
$Cl_2 + 2e^- = 2 Cl^-$	1,36	1.6
$HBrO + H^+ + 2e^- = Br^- + 2 H_2O$	1,33	1.7
$O_3 + H_2O + 2e^- = O_2 + 2 OH^-$	1,24	1.8
$Br_2 + 2e^- = 2 Br^-$	1,07	1.9
$HIO + H^+ + 2e^- = I^- + 2 H_2O$	0,99	1.10
$ClO_2(aq) + e^- = ClO_2^-$	0,95	1.11
$ClO^- + 2 H_2O + 2e^- = Cl^- + 2 OH^-$	0,90	1.12
$ClO_2^- + 2 H_2O + 4e^- = Cl^- + 4 OH^-$	0,78	1.13
$NH_2Cl + H_2O + 2e^- = NH_3 + Cl^- + OH^-$	0,75	1.14
$I_2 + 2e^- = 2I^-$	0,54	1.15
$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$	0,77	1.16
$Mn^{4+} + 2 e^- = Mn^{2+}$	0,37	1.17

Следствием реакций окислителя с растворенными в воде химическими веществами является улучшение органолептических свойств (запах, вкус, цветность), нейтрализация токсических органических веществ, снижение концентрации общего органического углерода (ООУ).

В табл. 2.3 приведены сравнительные действия окислителей на вещества, растворенные в воде при обработке природной воды.

Таблица 2.3

Сравнительные действия окислителей на вещества, растворенные в воде

Загрязнитель	Действие	Окислители		
		Cl ₂	ClO ₂	O ₃
Железо (II) , марганец (II)	Окисление до железа (III), марганца (IV)	+	++	+++
Аммиак, амины	Образование хлораминов	+++	0	0
Органические вещества	Улучшение вкуса, дезодорирование	+	++	+++
	Снижение цветности	+	++	+++
	Образование ТГМ	+	-	-
	Окисление с образованием кислород- содержащих органических веществ	+	+	+++

Примечания. «0» - отсутствие действия; «+» - минимальное действие; «++» - среднее действие; «+++» - максимальное действие.

Согласно [12] диоксид хлора и озон более эффективны, чем хлор, для удаления вкусов, запахов и цветности.

2.2. Реакции диоксида хлора с органическими соединениями

Изучением взаимодействия диоксида хлора с растворенными в воде органическими веществами занимались и продолжают заниматься во многих странах. Исследователи единодушны в своих выводах: диоксид хлора оказывает не хлорирующее, а окисляющее действие на молекулу органического вещества, поэтому при его использовании предупреждается образование галогенуглеводородов и других хлорорганических соединений. Это важное свойство дает диоксиду хлора большое преимущество перед хлором при обработке питьевой воды.

Благодаря своей радикальной структуре ClO_2 , прежде всего, акцептор электронов, и, таким образом, действует как окислитель, в отличие от хлора и хлорноватистой кислоты, которые проявляют не только окислительные свойства, но действуют как хлорирующие агенты на молекулу органического вещества:



Органический состав природных вод формируется при участии почвенного и торфяного гумуса, планктона, высшей водной растительности, животных организмов, а также органических веществ, вносимых в водоемы в результате техногенной деятельности человека. Большое значение в технологиях подготовки питьевой воды из поверхностных источников имеет содержание в воде гумусовых веществ - гуминовых и фульвокислот

(апокреновые и креновые), которые обуславливают высокую цветность воды. При разложении высшей растительности в воду поступают углеводы, органические кислоты, дубильные вещества, лигнин, гемицеллюлоза, смолы. В процессе жизнедеятельности водорослей в воде появляются эфирные масла, углеводы, аминокислоты, предельные жирные кислоты, липоиды, щавелевая, лимонная, винная и янтарная кислоты, альдегиды. Разлагающийся планктон обогащает воду минеральными соединениями, растворимыми формами белка, дисахаридами, органическими кислотами, пектиновыми веществами. Присутствие в воде этих соединений ухудшает ее органолептические свойства – запах, вкус, цветность [2, 13].

Одной из причин первого промышленного применения диоксида хлора для обработки природной воды (1944 г., США) были его дезодорирующие свойства [12, 14].

Установлено [15], что диоксид хлора устраняет привкусы и запахи, обусловленные жизнедеятельностью водорослей и актиномицетов. Эффективно использование диоксида хлора для обработки воды, содержащей продукты жизнедеятельности и отмирания зеленых, диатомовых, сине-зеленых водорослей и простейших, а также для обработки воды, загрязненной промышленными сточными водами. При этом в обработанной диоксидом хлора воде не появляются дополнительные запахи, в отличие от хлора. Это связано с тем, что диоксид хлора является более сильным окислителем (окислительная способность в 2,5 раза выше по сравнению с хлором) и при взаимодействии с органическими соединениями образует другие вещества. При одном и том же дезодорирующем эффекте расходы диоксида хлора во много раз меньше, чем соответствующие дозы хлора.

В 1960-1980 гг. в Институте общей и неорганической химии АН УССР исследовали дезодорирующие свойства диоксида хлора, его реакции с различными химическими соединениями, промышленные методы получения.

В работе [16] представлены результаты исследований, проводившихся с целью определения эффективности применения окислителей, включая Cl_2 , ClO_2 , KMnO_4 и O_3 , для удаления из питьевой воды 5 специфических органических примесей, являющихся причиной землисто-плесневых запахов в питьевой воде. Сравнение действия эквивалентных доз реагентов показало, что ClO_2 является наиболее эффективным окислителем для удаления органических примесей.

Для удаления привкусов и запахов воды биологического происхождения рекомендовано применение окислителей в следующих дозах, мг/л [17]:

Хлор	5-10
Диоксид хлора	0,25-0,75
Перманганат калия	1-10
Озон	2-4

Исследования по обработке воды Искровского водохранилища р. Ингулец (источник водоснабжения г.Желтые Воды Днепропетровской обл.) дозами ClO_2 0,3-0,5 мг/л подтверждают эффективное дезодорирующее действие ClO_2 . После обработки исчезал устойчивый плесневый запах, который имеет летом не только речная, но и водопроводная вода после обработки хлором [18].

Диоксид хлора обладает селективным окисляющим действием, которое устраняет запахи многих органических соединений на производстве. Он может быть успешно применен для устранения запаха при расщеплении жиров, при получении мыла и другой переработке жирных масел, при переработке животных продуктов, на варочных

установках для экстракции растворимых частиц, для сушки крови, на мукомольной рыбной фабрике [8].

Многочисленные исследования проведены по изучению продуктов взаимодействия гуминовых и фульвокислот природных вод при обработке их диоксидом хлора. Установлено, что основными продуктами окисления гуминовых и фульвокислот являются хиноны и гидрохиноны [19, 20]. Другие органические вещества диоксид хлора окисляет до альдегидов, кетонов, карбоновых кислот и др., которые подлежат дальнейшему биохимическому окислению [3, введение; 4, раздел 1; 8, 13, 21, 22].

Изучена эффективность диоксида хлора как обеззараживающего агента при обработке воды, содержащей гуминовые кислоты, образование побочных продуктов, условия проведения обработки воды. Определялись первичные побочные продукты – тригалогенметаны (ТГМ) и галоидуксусная кислота. Установлено, что возможно образование броморганических соединений при обработке воды, содержащей бромиды, диоксидом хлора. ClO_2 может окислять бромид-ион до гипобромит-иона, который может бромировать молекулу органического вещества. Чем больше доза диоксида хлора, тем меньше количество побочных продуктов. Их количество увеличивается с увеличением времени реакции, при этом первичным неорганическим побочным продуктом является хлорит-ион [19].

В работе [21] приведены результаты детального обзора по органическим и неорганическим продуктам, обнаруженным в воде после обработки хлором, диоксидом хлора, хлорамином и O_3 , и рекомендации по снижению их содержания.

Наиболее изучено взаимодействие ClO_2 с

фенолами. Авторами [23-26] проведены исследования по определению удельной поглощаемости хлора и двуокиси хлора в растворах различных фенолов (карболовая кислота, бета-нафтол, пирогаллол). Из приведенных данных [23] следует, что удельная поглощаемость хлора более чем в десять раз превосходит удельную поглощаемость двуокиси хлора; в отличие от хлора ClO_2 при наличии в воде фенолов не вызывает хлорфенольных запахов и привкусов. Оптимальная доза диоксида хлора, необходимая для разложения 1 г фенола, при концентрации его в растворе от 0,5 до 2,6 г/л составляет 1 г [24].

В работе [25] изучено взаимодействие двуокиси хлора с различными фенолами, нефтями, нефтепродуктами, аммиаком и гумусовыми веществами. По величине удельного поглощения ClO_2 при pH 7,3 эти соединения располагаются в ряд: одноатомные фенолы > гумусовые вещества > двух- и трехатомные фенолы >> нефтепродукты. Присутствие аммиака в воде, содержащей фенолы, не требует увеличения расхода двуокиси хлора на дезодорацию. При содержании в воде гумусовых соединений процесс улучшения вкусовых качеств воды протекает при соответственно повышенных дозах диоксида хлора.

Окисление фенолов протекает с образованием различных веществ и зависит от их химической структуры. Гидрохинон является продуктом окисления фенола; карбоновые кислоты и CO_2 – продукт окисления пирокатехина, резорцина, п-алкилфенолов. Гидрохинон может дальше окисляться диоксидом хлора до п-бензохинона [26].

В лабораторных условиях изучены [27] скорости протекания реакции между ClO_2 и фенолом и гидрохиноном. Опыты проводились в водных растворах

при $\text{pH}=4-8$. Установлено, что константы скорости реакции между указанными соединениями увеличиваются с повышением pH . Стадией, определяющей скорость реакции между фенолом и ClO_2 , является стадия, в которой образуются феноксил-радикал и ион ClO_2^- . В случае реакции между гидрохиноном и ClO_2 образуются п-бензохинон и ClO_2^- .

Изучению реакций между диоксидом хлора (ClO_2) и растворенными в воде органическими веществами посвящена работа [28]. Определена ClO_2 -поглощаемость водными растворами органических соединений при различных молярных соотношениях ClO_2 /органическое вещество. Идентификация некоторых продуктов окисления проведена методами хроматографического анализа, УФ-, масс- и ЯМР-спектromетрии, определением ООУ.

Среди изученных соединений - монозамещенные бензолы, моно- и полизамещенные фенолы, кетоны, альдегиды, эфиры, азотсодержащие вещества. Только некоторое число органических соединений реагировало с диоксидом хлора: соединения ароматического ряда с OH - или NH_2 -группами, третичные и вторичные амины, серосодержащие соединения типа тиоамидов.

С другой стороны, алифатические углеводороды и большое количество соединений ароматического ряда были относительно инертными к ClO_2 , который, например, не реагирует в темноте с парахиноном в диапазоне pH 4-8.

Окисление гидрохинона и фенола диоксидом хлора ведет к образованию парахинона; с выходом близким к 100 % с гидрохиноном; с фенолом выходы зависят от pH : при $\text{pH}=4$ - выход приблизительно составляет 80 %; при $\text{pH}=6$ - 60 % и при $\text{pH}=8$ - 40 %. При окислении фенола были обнаружены незначительные количества хлоргваякола.

Взаимодействие других фенольных производных с ClO_2 приводит к быстрому исчезновению ароматичности с образованием ненасыщенных кислот. Щавелевая кислота была получена из всех фенолов, за исключением гидрохинона, с выходом 25-130 % (130 % в случае 1,2,4-тригидроксибензола). Из пирокатехина, резорцина, 1,2,3-тригидроксибензола и 1,2,4-тригидроксибензола, была получена малеиновая кислота с выходами 15-25 %.

Методом ГХ-анализа выявлено муравьиную кислоту, которая образуется с очень низким выходом.

Следствием окисления замещенных фенолов диоксидом хлора может быть снижение общего органического углерода в результате образования углекислого газа (50 % в случае флороглюцина). Реакции декарбонизации, протекающие при окислении фенола - относительно медленные и максимальное снижение ООУ наблюдается после длительного времени контакта. Однако, анализ показал, что получение CO_2 , так же как щавелевых и малеиновых кислот, возможно даже в случае низких доз диоксида хлора, применяемых при окислении.

Изучены процессы глубокого окисления резорцинола, 2-хлорфенола и 2-аминофенола в водных растворах диоксидом хлора и диоксидом хлора с последующим окислением реактивом Фентона ($\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+}=25:1$ моль/моль, $\text{pH}=3,8$) [29]. Молярные соотношения между диоксидом хлора и фенольными соединениями составляли 0,02:0,2–1,2:0,2 (ммоль/ммоль), $\text{pH}=6$ и 8, $t=25$ °С. Анализ процесса, вычисление констант скорости, которые соответствуют второму порядку реакции, позволили устанавливать стадии процессов окисления:

а) быстрая стадия - первые 5 мин., $k_2 = 0,70 \cdot 10^2 - 0,20 \cdot 10^3$ моль⁻¹ × с⁻¹, при $\text{pH}=6$;

б) промежуточная стадия - 30-60 мин., скорости реакций окисления уменьшаются приблизительно в 60 раз;

в) третья стадия, медленная -12-24 час., за это время бензохинон полностью окисляется.

При изучении процессов окисления реактивом Фентона продуктов окисления фенолов диоксидом хлора, были определены две стадии реакций, при которых происходит поглощение пероксида водорода:

а) быстрая стадия - 5-10 мин., $k_1=0,048 \text{ мин}^{-1}$ - $0,13 \text{ мин}^{-1}$;

б) медленная стадия - 4-5 час., после чего окисление является полным.

Используя последовательное окисление ароматических соединений диоксидом хлора и реактивом Фентона, процесс может быть завершен через 8-9 часов вместо 24 часов, когда диоксид хлора используется один.

Результаты могут быть применены для глубокого окисления природных и антропогенных загрязнителей воды.

Исследовали процесс окисления диоксидом хлора в воде приоритетного загрязнителя подземных и поверхностных вод - гербицида фенурона. При осуществлении процесса в реакторе периодического действия изучено влияние температуры, рН и соотношения исходных концентраций ClO_2 /фенурон: рН среды не влияет на эффективность окислительной деструкции. Исследована дополнительная стимуляция окисления УФ-излучением, озонированием. Согласно эмпирическим расчетам и предложенному авторами механизму реакции на окисление 1 моля фенурона требуется ~ 2 моля ClO_2 . Реакция окисления соответствует реакции второго порядка, при этом рассчитанные константы скорости хорошо коррелируют с уравнением Аррениуса [30].

В рамках исследования, посвященного поиску альтернатив традиционному хлорированию питьевой воды, изучался процесс окисления стирола, α -метилстирола и транс- β -метилстирола диоксидом хлора в воде. Установлено, что повышение температуры и величины отношения исходных концентраций ClO_2 /органическое вещество резко усиливает окислительную деструкцию; pH на эффективность процесса не влияет. Исследованы кинетические закономерности протекающих в системе реакций, рассчитаны константы скорости и стехиометрические соотношения компонентов [31].

Изучены реакции полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) с хлором и диоксидом хлора, что очень важно, потому что дает возможность указать, какой из этих двух окислителей является предпочтительным для обработки воды, загрязненной этими веществами [32, 33].

ПАУ могут использоваться как оптимальная модель для исследования различных механизмов, по которым эти два окислителя реагируют с растворенными в воде ароматическими соединениями. Значительные отличия между скоростями реакций Cl_2 и ClO_2 с различным ПАУ, так же, как физических и химических факторов, влияющих на эти реакции указывают, что хлор реагирует с ПАУ по нескольким возможным механизмам, например, присоединение, замена и окисление. Диоксид хлора реагирует только как окислитель и акцептор с одним электроном. Как следствие, диоксид хлора реагирует намного более определенно с теми ПАУ, которые подвергаются поверхностному окислению. Поэтому, некоторые ПАУ, которые реагируют весьма легко с Cl_2 , не реагируют вообще с ClO_2 , в то время как другие ПАУ реагируют с ClO_2 намного быстрее, чем с Cl_2 . Широко распространенные и очень канцерогенные бенз(а)пирен и бенз(а)антрацен, например, реагируют с ClO_2 намного

быстрее, чем с Cl_2 . Из изученных ПАУ наиболее реакционноспособными по отношению к хлору были бенз(а)антрацен, бенз(а)-пирен и пирен, в то время как наименее реакционными были флуорантен и бенз(к)-флуорантен [33].

Этими же авторами (Ch. Rav-Acha и соавт.) в более поздней работе [32] продолжены исследования продуктов взаимодействия ПАУ с Cl_2 и ClO_2 в результате обработки воды. Установлено:

- диоксид хлора реагирует с ПАУ избирательно;
- высококанцерогенные ПАУ (бензпирен и 1,2-бензантрацен) реагируют с ClO_2 значительно быстрее, чем с Cl_2 ;
- нафталин и флуорантен быстро реагируют с Cl_2 , и медленно или вовсе не реагируют с ClO_2 .

Различие между физическими факторами, влияющими на скорость реакции Cl_2 и ClO_2 и избирательность реакции с различными ПАУ, объясняется тем, что, в противоположность Cl_2 , который вступает в реакцию по 5 возможным направлениям, ClO_2 ведет себя в большинстве случаев как одноэлектронный акцептор. В результате этого основными органическими продуктами взаимодействия с ClO_2 являются альдегиды, кетоны и хиноны наряду с низкомолекулярными карбоновыми кислотами.

Некоторые из продуктов реакции ПАУ с хлором были выделены и идентифицированы, главным образом, как хлорпроизводные. При окислении антрацена типичным продуктом окисления является антрахинон [34].

Дана сравнительная гигиеническая оценка окислителей (озона, перманганата калия, двуокиси хлора), которые рекомендуются для глубокой очистки питьевых вод от вредных химических веществ. Приведена гигиеническая характеристика образующихся при

окислении фенола и пестицида ДДВФ продуктов деструкции с учетом их влияния на качество питьевой воды (органолептические свойства и показатели безвредности химического состава воды). Отмечена сложность решения гигиенических вопросов, связанных с использованием сильных окислителей для глубокой очистки питьевой воды. Установлено, что при окислении ДДВФ получаются хотя и менее токсичные продукты деструкции, но обладающие более выраженным влиянием на запах воды, чем сам пестицид. Определено, что в некоторых случаях использование одних окислителей в целях удаления из воды различных химических соединений недостаточно эффективно и требуется применение различных комбинаций способов очистки воды. С целью получения благоприятных гигиенических результатов необходимо также проводить достаточно глубокое окисление химических веществ [35].

Рассмотрены и обсуждены [36] результаты изучения в лабораторных условиях характера действия ClO_2 на некоторые азотсодержащие органические соединения, которые обычно присутствуют в природных водах, с целью оценки расхода окислителя и определения характера изменения органических соединений и азота (NH_4^+ , NO_3^-) в процессе окисления этих соединений, идентификации некоторых образующихся из ClO_2 соединений (ClO_2^- , Cl^- , ClO_3^-). Исследования проводились в условиях отсутствия света на модельных растворах, как в воде высокой степени чистоты (рН 3,5-5,5), так и в присутствии карбонатов (рН 7,9-8,2) с использованием специально приготовленного раствора ClO_2 в дистилляте с концентрацией 3-4 мг/л и специального аналитического оборудования (УФ-спектрометр, ионный хроматограф, масс-спектрометр и др.). Установлена высокая окислительная способность ClO_2 (при соотношении 1-2

моль/моль в течение менее 3 мин.) по отношению к аминифенолу, пирролу, анилину и его N,N-замещенных производных, нитрофенолу, при этом рост рН среды вызывал некоторое увеличение дозы окислителя до соотношения 5,5 моль/моль. В то же время на первичные алифатические амины, нитробензол и пиридин ClO_2 не оказывает действия. В качестве продуктов реакции обнаружены хиноны, продукты деструкции ароматического кольца (щавелевая и малеиновая кислоты, CO_2).

При воздействии ClO_2 отмечено уменьшение величины ООУ, появление, в некоторых случаях NH_4^+ и NO_3^- , а также образование хлоридов, хлоритов и хлоратов, соотношение которых определяется химической природой окисляемого органического вещества, дозой введенного ClO_2 , величиной рН среды и временем контакта.

Альгацидное действие диоксида хлора связано с его способностью окислять пирольное кольцо хлорофилла. Эффективность альгацидного действия проявляется при дозах диоксида хлора 0,5-1 мг/л [20].

Изучено взаимодействие триптофана и его структурных аналогов (М-метил-триптофан и 3-индолмолочной кислотой) с водным раствором хлора (HClO) и ClO_2 как антимикробных агентов и мутагенность продуктов реакции. Реакционной средой являлся 0,1 М калиево-фосфатный буферный раствор (рН=6,0). Установлено, что реакция с участием ClO_2 имеет псевдопервый порядок с временами полураспада продуктов реакции 36, 22 и 8 мсек соответственно. Взаимодействие триптофана с HClO приводило к образованию осадка темного цвета, что препятствовало проведению кинетических исследований. В связи с крайне низкими концентрациями продуктов реакции (порядка нескольких мкг/л) разработана процедура их

адсорбционного концентрирования на Amberlite-XAD при пропускании подкисленной смеси (рН=2,5). Классическим тестированием по Эймсу обнаружено, что продукты взаимодействия триптофана и М-метил-триптофана с HClO или ClO_2 , за исключением 3-индолмолочной кислоты, имеют мутагенную активность [37].

Приведены результаты лабораторных работ, в ходе которых изучались химические структуры 3-хлоро-4-(дихлорметил)-5-гидроксил-2(5H)-фуранона и его изомера Е-2-хлоро-3-(дихлорметил)-4-оксобутеновой кислоты, образующихся при хлорировании воды. Оба эти соединения мутагенны в экспериментах на животных. Рассмотрена целесообразность замены хлора на ClO_2 и озон [38].

С помощью системы, имитирующей водопроводную распределительную сеть, оценивалась устойчивость и эффективность действия дезинфицирующих веществ группы хлора (свободного хлора, связанного хлора и диоксида хлора), остаточное количество которых, как правило, присутствует в воде после ее обеззараживания. Уровни остаточных концентраций дезинфицирующих веществ составляли в эксперименте 0,2 и 0,1 мг/л (по Cl) [39].

Изучены реакции HClO и ClO_2 с олеиновой, линолевой, линоленовой, арахиононовой кислотами и их метиловыми эфирами, а также с триолеином; исследована мутагенность продуктов реакции. Скорость реакция Cl_2 с олеиновой кислотой увеличивается при повышении рН. Активность жирных кислот коррелирует с количеством двойных связей. Метиловые эфиры менее реакционноспособны. Мутагенность экстрактов проверяли на микросомах *Salmonella typhimurium*. Мутагенность фракции на штаммах TA 98 и TA 100 в присутствии или отсутствие клеток печени крыс не обнаружена, что

подтверждает данные литературы об отсутствии мутагенных свойств у галогенопроизводных жирных кислот [40].

Целью исследования [15] были моделирование потребления оксидантов (хлора или диоксида хлора) при обработке чистой колодезной воды в водораспределительной системе, а также контроль образования при этом побочных продуктов дезинфекции (галоацетоуксусных кислот, общих галогенорганических веществ, хлоритов и хлоратов). Установлены отчетливые особенности потребления оксидантов в этих водах и образования побочных продуктов дезинфекции, вызванные, по мнению авторов, изменениями качества воды в трубах водораспределительной системы.

Проведены исследования по восстановлению диоксида хлора в водных растворах аскорбиновой кислотой с использованием метода электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) [41]. Подчеркивается, что аскорбиновая кислота может служить реагентом, пригодным для обезвреживания остаточных количеств ClO_2 в случае использования его в качестве дезинфектанта для обеззараживания питьевой воды.

Анализ [42] различных способов обеззараживания воды с использованием хлора и его соединений позволил сделать вывод, что диоксид хлора обладает рядом преимуществ по сравнению с хлором, гипохлоритом натрия и др. В частности, отмечается, что в результате реакции диоксида хлора с органическими компонентами образуются соединения, обладающие более низкой канцерогенной активностью по сравнению с соединениями, образованными при действии чистого хлора. Разработана упрощенная математическая модель, позволяющая учитывать скорость растворения диоксида хлора, интенсивность его десорбции и др.

Работа [43] посвящена гигиеническим аспектам использования окислителей (KMnO_4 и ClO_2) для очистки питьевой воды от нефти. Изучалась степень деструкции нефти с помощью KMnO_4 и ClO_2 . При этом оценивалось влияние продуктов деструкции нефти на органолептические и токсические свойства обрабатываемой воды. Величину деструкции нефти определяли методом инфракрасной спектрофотометрии. В опытах использовались максимальные концентрации нефти, растворенной в воде (3,4 мг/л). Как показали исследования, нефть плохо поддается окислению ClO_2 и KMnO_4 . При окислении перманганатом калия удалось добиться максимальной деструкции нефти на 45-60 %, а при окислении двуокисью хлора - на 30-47 %. После окисления KMnO_4 и ClO_2 усиливались токсические свойства нефти. Раствор нефти, окисленной KMnO_4 , оказывал более выраженное токсическое действие, чем раствор нефти, обработанной ClO_2 . Выраженный токсический эффект в этом случае наблюдался, по-видимому, за счет воздействия остаточных количеств марганца.

Изучение влияния ClO_2 и KMnO_4 на органолептические свойства воды, содержащей нефть, проводилось при начальной концентрации нефти 0,3 мг/л, т. е. на уровне ПДК. После обработки вода, содержащая нефть, приобретала неблагоприятные органолептические свойства (запах, цветность).

Образование в питьевой воде незначительного количества хлорированных органических соединений после дезинфекции ClO_2 [44], вероятно, обусловлено вторичными реакциями избытка органических веществ с хлором как продуктом реакции ClO_2 с растворенной в воде органикой [45], а не реакциями ClO_2 непосредственно.

Таким же образом можно объяснить образование хлорорганических соединений для других реакций ClO_2 с органическими веществами [46, 47].

Взаимодействие ClO_2 с рядом ароматических соединений (этилбензолом, дифенилметаном, инданом и др.) в водных растворах как без присутствия активного угля (АУ), так и при контакте с ним в колонке, а также взаимодействие ClO_2 с АУ в водной среде в отсутствие органических веществ показало следующее [48]. Исследуемые ароматические соединения легко окисляются ClO_2 в основном до соответствующих кетонов и спиртов. В присутствии АУ дополнительно образуются монохлор- и (или) дихлорпроизводные исходных органических веществ, причем остается неясным, является ли АУ истинным катализатором этих превращений или его поверхность претерпевает при этом химические изменения. Также неясна роль функциональных кислородсодержащих групп и металлов на поверхности АУ в протекании отмеченных реакций. При контакте даже очень больших доз ClO_2 с АУ в статических условиях (до 2,3 г ClO_2 на 1 г АУ) при $\text{pH}=3,5$ в отсутствие органических веществ не происходит образования летучих органических соединений и увеличения общего содержания галогенорганических веществ в растворе. В этих условиях от 22 % до 37 % исходного ClO_2 превращается в хлоратионы. При контактировании небольших доз ClO_2 (3,8 мг/л) с АУ в динамических условиях также не образуются летучие вещества, а галогенорганические соединения образуются в небольшом количестве (0,1 мг/г АУ) в основном на входе в колонку.

Механизм инактивации микроорганизмов диоксидом хлора связан с химическим взаимодействием с молекулами органических веществ клеток. Некоторые исследователи доказывают протекание скорой реакции

диоксида хлора с некоторыми аминокислотами (цистеин, триптофан и тирозин). Другие исследования сообщают о реакции диоксида хлора с РНК полиовируса с повреждением синтеза РНК непосредственно. По данным [49] диоксид хлора реагирует с жирными кислотами цитоплазмы мембраны.

Авторами работ [50, 51] изучены реакции диоксида хлора с такими биологически важными соединениями как нуклеиновые кислоты и протеины и их роль в реакциях инактивации бактериофага F₂. Инактивация F₂ гипотетично связана с деструкцией диоксидом хлора аминокислот - цистеина, тирозина и триптофана. Цистеин, тирозин и триптофан реагировали с диоксидом хлора в пределах времени вирусной инактивации. В денатурированных F₂ мономерах белка капсулы вируса эти аминокислоты были почти полностью деинтегрированы через 2 минуты воздействия диоксидом хлора. Только тирозин реагировал с диоксидом хлора после обработки интактного вириона дезинфектантом. Даже при условии, что деградация остатков тирозина произошла со скоростью, которая значительно ниже, чем скорость вирусной инактивации, компонент белка F₂ вируса, очевидно, был участком летального повреждения, произведенного диоксидом хлора. Эти реакции тирозина с диоксидом хлора, вероятно, изменяли вирус так, что специфические компоненты его были ингибированы.

Цистеин не реагировал с диоксидом хлора в пределах капсулы денатурированного вируса. Остатки триптофана в пределах F₂ капсулы неповрежденного вируса были инертны к диоксиду хлора. Остатки триптофана были разрушены, когда белок капсулы вируса был денатурирован и затем подвергнут воздействию диоксидом хлора. Подобно цистеину, остатки триптофана,

очевидно, были защищены в пределах внутренней структуры вириона.

Гистидин, который существует только в пределах белка F₂, реагировал медленно с диоксидом хлора, как свободная аминокислота. Окисление остатков гистидина диоксидом хлора, вряд ли, принципиально важны в инактивации F₂, так как гистидин реагировал медленно в свободном состоянии. Однако, увеличенная реакционная способность гистидина из-за изменений в третичной структуре вириона после обработки диоксидом хлора не может быть исключена как фактор, затрагивающий инактивацию.

В неповрежденном вирусном капсиде только остатки тирозина реагировали с диоксидом хлора. Эти остатки, вероятно, находились в глубине структуры капсулы вируса F₂.

В работе [50] изучали бактериальный вирус бактериофаг F₂ для определения способности диоксида хлора воздействовать на вирусную нуклеиновую кислоту и оценки роли этих реакций в инактивации вируса ДХ.

Инактивация инфекционной РНК происходила после прямого воздействия диоксидом хлора. В исследованиях реакционной способности РНК и ее основных компонентов установлено, что только гуанозин монофосфат (ГМФ) разрушался под воздействием диоксида хлора, и скорость реакции увеличивалась с увеличением рН. Пурины, как сообщалось ранее, с большей вероятностью восстанавливаются, чем пиримидины, а гуанин является более сильным восстановителем, чем аденин. Все нуклеотиды РНК, за исключением уридинмонофосфата (УМП), разрушаются гипохлористой кислотой, хотя ГМФ был единственным нуклеотидом, на который хлор максимально воздействовал при щелочном рН. Последняя реакция может играть

частичную роль в инактивации вируса F₂. Инактивация РНК F₂ диоксидом хлора может объясняться его реакцией с ГМФ, но эта реакция, возможно, не главный фактор в инактивации неповрежденного вириона.

Цель исследования [52] – окисление нитрилтриацетата (НТА) при обработке воды хлором, диоксидом хлора и озоном. НТА образуются в форме комплексов с катионами Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺. При одинаковых концентрациях окислителей и времени контакта установлено, что хлор не разрушает комплексы НТА с катионами металлов, диоксид хлора расщепляет на 10-30 %, озон полностью разрушает эти соединения.

В лаборатории научно-исследовательского центра фирмы « Pierre Crussard » (Франция) исследован состав органических загрязняющих веществ питьевой воды. Для анализов воды использованы спектрофотометр «Uvikon», приборы УФ-излучения и др. Применены для очистки воды методы коагуляции, осветления, фильтрования и окисления. В качестве коагулянтов использованы Al₂(SO₄)₃ × 18 H₂O, FeCl₃, алюмохлориды, полиэлектролиты. Расход коагулянтов 1-2 мг/мг ХПК. При окислении органических веществ использованы озон, хлор и ClO₂. Расход окислителя 1,5 мг/мг ХПК. Определены количества гидрофобных и гидрофильных загрязнений [53].

В работе [54] обсуждаются результаты идентификации спектральными методами малоизученных побочных продуктов, образующихся при обработке воды различными хлорсодержащими агентами. Эксперимент проведен на пилотной установке с использованием диоксида хлора как первичного обеззараживающего вещества. Для идентификации реально существующих в обработанной воде веществ, а не их производных, использован метод газовой хроматографии в сочетании с электронной масс-спектрометрией (МС) высокого и

низкого разрешения, ионизационной МС низкого разрешения, ИК МС с Фурье-преобразованием. Определено более 40 продуктов. Описана использованная аппаратура.

Изучены побочные продукты при действии диоксида хлора и озона на природные органические вещества, растворенные в воде [55]. Процедура выделения/фракционирования позволила получить шесть различных фракций природных (ПОВ) и окисленных органических веществ. Гидрофобные фракции были доминирующими в одном из образцов природной воды. Озонирование снижало содержание гидрофобных фракций, в то время как процент гидрофильных фракций значительно увеличивался. Окисление ПОВ диоксидом хлора вызывало аналогичные изменения в составах ПОВ, но только в меньшей степени.

Окисление ПОВ озоном и диоксидом хлора приводило к разложению высокомолекулярных фракций. При окислении ClO_2 наблюдалось значительное увеличение более низких молекулярных фракций.

Озонирование вызывало значительные изменения в распределении молекулярных масс в гидрофобных нейтральных фракциях и гуминовых кислотах, в то время как на фракции гидрофильных кислот и гидрофильных оснований влияло незначительно. Для гидрофильных нейтральных фракций изменения обнаружены не были.

Окисление отдельных фракций ПОВ ClO_2 и O_3 привело к образованию значительного количества органических, разлагаемых микроорганизмами, побочных продуктов, например, альдегидов и карбоксильных кислот. Наблюдались различия в качестве и количестве побочных продуктов окисления диоксидом хлора и озоном.

Биоразлагаемые побочные продукты окисления ClO_2 могут иметь важное последствие для биологической стабильности питьевой воды с продолжительным пребыванием в сети распределения.

Чрезвычайно сильный мутаген 3-хлор-4-(дихлорметил)-5-гидрокси-2(5H)-фуранон и его геометрические изомеры минимально образуются только в воде, обработанной ClO_2 [56].

Изучены реакции диоксида хлора с тремя β -лактамными антибиотиками (пенициллин, амоксициллин и цефадроксил), которые могут присутствовать в природных водных ресурсах [57]. Показано, что антибиотики реагируют с ClO_2 стехиометрически, поскольку увеличение дозы ClO_2 сопровождается распадом антибиотиков. Установлено влияние структуры антибиотика на процесс окисления: пенициллин реагирует с ClO_2 вяло, тогда как амоксициллин и цефадроксил очень быстро на уровне нейтрального или основного pH. Для обоих антибиотиков обнаружен гидрохинон как продукт распада. Предварительная обработка ClO_2 перед хлорированием водных растворов антибиотиков уменьшает формирование ТГМ по сравнению с отсутствием предварительной обработки ClO_2 .

Фторхинолоны (FQs) являются группой широко прописываемых антибиотиков и часто обнаруживаются в водной среде. Исследованы кинетика реакций и преобразование семи FQs (ciprofloxacin (CIP), enrofloxacin (ENR), norfloxacin (NOR), ofloxacin (OFL), lomefloxacin (LOM), pipemidic acid (PIP) and flumequine (FLU) и трех структурно связанных аминов (1-phenylpiperazine (PP), N-phenylmorpholine (PM) и 4-phenylpiperidine (PD) во время процессов дезинфекции ClO_2 . Кинетика реакций очень зависима от pH и может быть описана второй кинетической моделью, включающей видообразование

FQs с тенденцией OFL > ENR > CIP ~ NOR ~ LOM >> PIP. Показано, что кольцо пиперазина FQ - основной реакционный центр для ClO₂, который, вероятно, реагирует с атомом piperazinyl N4 FQ. Это приводит к деалкилированию, гидроксигированию и внутримолекулярной циклизации пиперазина. В целом, можно ожидать преобразования FQs, особенно тех, которые имеют третичные амины N4, при типичных условиях дезинфекции ClO₂. Однако, это может не устранить антибактериальную деятельность из-за небольшого разрушения в кольце хинолона [58].

Тетрациклины (TCs) являются группой широко используемых антибиотиков, которые часто находят в водной среде. Целью исследования являлись потенциальные реакции TCs с диоксидом хлора (ClO₂) и свободным активным хлором (FAC). Установлено, что кинетика окисления tetracycline, oxytetracycline, chlorotetracycline и iso-chlorotetracycline ClO₂ и FAC очень быстрая и зависит от pH. Показано, что TCs реагируют с ClO₂ и FAC путем присоединения протона диметиламиновой группы и депротонирования фенолдикетонной группы. Анализ продуктов реакции свидетельствует, что окисление TCs ClO₂ приводит к гидроксированию и деструкции молекул TC, в то время как окисление TCs FAC приводит к образованию хлорированных и гидроксигированных продуктов без какой-либо существенной деструкции [59].

Как известно фенольные группы в природном органическом веществе (NOM) являются важными предшественниками побочных продуктов дезинфекции (DBPs). В этом исследовании было оценена роль предварительного окисления диоксидом хлора (ClO₂) в формировании хлоралгидрата в результате последующего хлорирования семнадцати фенольных комплексов,

включая моно-, ди - и три-гидроксибензены. Хлороформ оценивали для сравнения. Хлорирование резорцинола показала самый высокий выход хлоралгидрата ($2,83 \pm 0,13\%$) и 2,4,6-трихлорфенола ($0,61 \pm 0,03\%$). Медиана хлоралгидрата из проверенных фенольных комплексов составляла $0,22\%$. Предварительное окисление ClO_2 уменьшило выход хлороформа от производных фенола на 37-97 %, кроме 4-метоксифенола, катехола и 2,3-дигидроксифенола. Наоборот, предварительное окисление ClO_2 ди - и три-гидроксибензенов имело тенденцию к увеличению образования хлоралгидрата при хлорировании после осветления. Смешанные результаты (увеличение и уменьшение) наблюдались в формировании хлоралгидрата при хлоризации моногидроксибензенов после предварительного окисления ClO_2 . Изменения их формирования зависели от времени перед окислением ClO_2 и доз. Идентификация продуктов трансформации показала, что фенольные комплексы были, главным образом, преобразованы в ненасыщенные карбонильные структуры. Таким образом, предварительное окисление ClO_2 при очистке воды может эффективно уменьшить формирование хлороформа, но вызвать увеличение формирования хлоралгидрата [60].

К вопросу образования ТГМ. Диоксид хлора, как обеззараживающее средство в водоподготовке, привлек к себе пристальное внимание ученых в 70-тые годы после установления взаимосвязи хлорирования воды с образованием ХОС, обладающих токсичными канцерогенными и мутагенными эффектами. Образование ХОС при хлорировании воды связывают с органическими соединениями природного и антропогенного происхождения [61].

В работе [62] обсуждена актуальная проблема – способность диоксида хлора, используемого для обработки

воды, соответствовать требованиям US EPA относительно побочных продуктов дезинфекции, в частности, ТГМ. Обсуждены все «за» и «против» использования диоксида хлора для дезинфекции воды в системах водоснабжения большой протяженности.

Исследовано, что общие галогенорганические соединения, которые могут образоваться при окислении ClO_2 , составляют 1-25 % от образованных с Cl_2 при тех же самых условиях [63-65].

В 1983 г. US EPA (Агенство охраны окружающей среды США) предложило технологию обработки природной воды диоксидом хлора, как самую оптимальную, при которой не происходит образование ТГМ [33, 63, 66].

Исследования [67], проведенные в г. Эвансвилл (США, Индиана) на опытной установке ($23 \text{ м}^3/\text{ч}$) в условиях очистной станции, показали, что применение ClO_2 вместо Cl_2 на стадии предварительного хлорирования может значительно снизить образование ТГМ и обеспечить приемлемое качество питьевой воды по бактериологическим показателям. В связи с этим было принято решение использовать ClO_2 на промышленных сооружениях. В результате замены Cl_2 на ClO_2 среднегодовое содержание общих тригалогенметанов в распределительной сети станции снизилось до 50-80 мкг/л при нормативе 100 мкг/л. Диоксид хлора был настолько эффективен для сокращения ТГМ, что данная технология внедрена в Эвансвилле в полном масштабе с 1983 г. Концентрация ТГМ в воде из распределительной системы, обеззараженной ДХ, составляла 1,4 мкг/л, тогда в контроле (хлорирование) - 141 мкг/л. Газовая хромато-масс-спектрометрия не идентифицировала никаких органических побочных продуктов, относящихся к

использованию ClO_2 . Это наблюдение было обосновано другим изучением дезинфекции в округе Джеферсон.

Изучено образование тригалогенметанов при хлорировании воды, содержащей гуминовые вещества, влияние озона и диоксида хлора на этот процесс [68]. Возможно образование бромсодержащих тригалогенметанов при наличии в обрабатываемой воде ионов Br^- , которые при окислении хлором превращаются в бром и в свою очередь также воздействуют на гуминовые вещества. Исследован механизм образования тригалогенметанов, согласно которому хлор действует как электрофильный агент, атакующий орто-положение бензольного ядра, разрыв которого сопровождается образованием хлороформа. Для устранения данного явления предложено проводить первичное озонирование воды, при котором также протекает окисление органических соединений, в том числе деструкция гуминовых веществ. При последующем озонировании воды не увеличивается количество тригалогенметанов. При концентрации озона $< 1,5$ мг на 1 мг гуминовых веществ озон перестраивает структуру молекулы с образованием большего числа нуклеофильных центров. Следует учитывать взаимодействие озона и иона Br^- , в результате которого увеличивается количество ионов бромата. Влияние содержания ионов Br^- и BrO_3^- разными авторами оценивается по-разному. Кроме озонирования, процессу хлорирования может предшествовать окисление воды диоксидом хлора для предупреждения образования ТГМ. Однако, при обработке воды этим дезинфектантом могут образовываться опасные для здоровья ClO_2^- и ClO_3^- .

Описаны результаты изучения основных реакций между ClO_2 и органическими соединениями, содержащимися в воде [20]. Основное внимание уделено реакциям, продукты которых были обнаружены в воде

водопроводных станций, применяющих ClO_2 . Отмечено, что по сравнению с хлором, использование ClO_2 позволяет получать легкоустраиваемые хлорорганические соединения. Исследования механизмов реакций ClO_2 показывают, что ClO_2 взаимодействует как одноэлектронный акцептор, в то время, как действие хлора обусловлено электроноакцепторным, окислительным и радикальным механизмами. В связи с этим, реакции ClO_2 с органическими соединениями гораздо более селективны и специфичны по сравнению с хлором. Если основное внимание уделяется предотвращению образования опасных побочных продуктов, в качестве дезинфектанта может быть избран ClO_2 . Подчеркнуто, что одним из недостатков использования ClO_2 , который необходимо учитывать, является образование в ходе реакций до 50 % хлоритов, наличие которых нежелательно. Рассмотрено взаимодействие ClO_2 с некоторыми видами микрозагрязнителей, такими как пестициды и полициклические ароматические углеводороды, которые часто встречаются в воде поверхностных водоисточников.

На основании собственных исследований и данных литературы авторы работы [69] описали способы определения суммарной концентрации галогенуглеводородов, образующихся при хлорировании питьевой воды. Идентифицировано большое количество индивидуальных галогенуглеводородов при низких концентрациях их в воде. Обсуждается опасность возникновения в питьевой воде токсичных побочных продуктов хлорирования. Снижение риска может быть достигнуто снижением до минимума дозы хлора, или применением диоксида хлора, или применением воды, не требующей дезинфекции.

Проведено исследование возможности замены хлора на ClO_2 для обеззараживания питьевой воды.

Концентрации токсичных галогенорганических веществ (в частности, ТГМ), образующихся при реакции ClO_2 с органическими веществами в речной воде, гораздо ниже, чем при обычном хлорировании. Количество образующихся ClO_2^- - и ClO_3^- -ионов коррелирует с содержанием общего органического углерода в пробе воды. В речной воде после обработки ClO_2 обнаружены альдегиды C_1 - C_3 в концентрациях, близких к получаемым при обычном хлорировании. При определении оптимальной дозы ClO_2 необходимо учитывать содержание в исходной воде общего органического углерода [70].

Согласно литературным данным смеси Cl_2 и ClO_2 могут использоваться при обеззараживании питьевой воды с целью снижения образования как тригалогенметанов, так и хлоритов. Результаты лабораторных опытов, проводившихся на воде оз. Киннерет (Израиль) и на имитатах на основе дистиллята, показали, что присутствие в воде озера бромид-ионов отрицательно влияет на подавление образования указанных соединений, что объясняется окислением бромидов в бромиты, которые лучше и быстрее реагируют с гуминовыми соединениями, чем хлор. В отсутствие бромидов применение смеси ClO_2 и Cl_2 в соотношении 1 : 1 приводило к снижению ТГМ на 57 % (по сравнению с выходом ТГМ при соотношении 0:2); добавление бромидов в концентрации 3 мг/л давало снижение выхода ТГМ (при том же соотношении ClO_2 и Cl_2) только на 18 %. В присутствии бромидов образование ТГМ снижалось только при увеличении соотношения ClO_2 и Cl_2 (27 % при соотношении 8:2). Эффективное подавление образования ТГМ (до 60 %) и хлоритов (до 90 %) было достигнуто при раздельном вводе дезинфектантов (1 мг/л ClO_2 и через 2 часа 2 мг/л Cl_2 [44].

Авторами работы [33] проведен анализ побочных продуктов в питьевой воде после обеззараживания ее Cl_2 или ClO_2 . В пробах воды исследовали содержание общих галогенорганических соединений, в т.ч. ТГМ, а также содержание полициклических ароматических углеводов (ПАУ). Установлено, что использование в качестве дезинфектанта ClO_2 приводит к образованию очень незначительного количества галогенорганических соединений, в том числе, ТГМ, по сравнению с Cl_2 . Однако применение ClO_2 приводит к увеличению содержания хлоритов. Смеси Cl_2 и ClO_2 оказались неэффективными из-за высокой концентрации бромидов в питьевой воде. Увеличение отношения ClO_2/Cl_2 также не дало положительного результата. Содержание ТГМ удалось уменьшить при обеззараживании Cl_2 спустя 5 часов после обработки воды ClO_2 .

Проведена идентификация новых побочных продуктов дезинфекции питьевой воды озоном, диоксидом хлора, хлорамином и хлором [71]. Представлены результаты 8-летних комплексных сравнительных исследований по идентификации побочных продуктов дезинфекции, образующихся при обработке питьевой воды различными дезинфектантами. Показано, что дезинфекция питьевой воды хлором приводит к образованию наибольшего количества галогенированных побочных продуктов дезинфекции, хлораминами - тех же типов побочных продуктов дезинфекции, но в меньшем количестве и в более низких концентрациях, чем хлор. При обработке питьевой воды озоном образуются негалогенированные побочные продукты дезинфекции, за исключением дибромацетонитрила при повышенном уровне брома в воде. Диоксид хлора при низких уровнях брома в питьевой воде индуцирует образование

относительно небольшого числа побочных продуктов дезинфекции, по сравнению с другими дезинфектантами.

Изучено [72] влияние обработки воды диоксидом хлора на образование тригалогенметанов, общих галогенорганических соединений и неорганических побочных продуктов. Экспериментально на образцах озерной, речной и водопроводной воды исследовали влияние обработки диоксидом хлора в присутствии различных фульвокислот на образование тригалогенметанов, органических галогенсодержащих веществ и неорганических побочных продуктов. Установлено, что степень очистки зависит от отношения $\text{ClO}_2/\text{ООУ}$, которое должна быть $>0,4$. При обработке ТГМ практически не образуются, а другие галогенорганические соединения образуются в минимальном количестве, что объясняется образованием промежуточной HOCl . Скорость реакции ClO_2 с компонентами воды высокая, однако, даже через 4 суток возможны остаточные концентрации диоксида хлора при обработке в соотношении $\text{ClO}_2/\text{ООУ} - 0,5$. Образующийся в процессе обработки ClO_2^- стабилен в присутствии фульвокислот. Прослежена кинетика снижения концентрации хлорита после хлорирования при $\text{pH}=7$. Даны рекомендации по применению ClO_2 в практических условиях на станциях водоподготовки.

Формирование тригалометанов (ТГМ) было исследовано в воде, обработанной диоксидом хлора (ClO_2) и/или хлором (Cl_2), где гуминовая кислота (ГК) представлена как предшественник ТГМ [73]. При использовании ClO_2 ТГМ не были обнаружены в воде, не содержащей бромид-ион. При наличии в обрабатываемой диоксидом хлора воде бромид-иона образовывался CHBr_3 , так как ClO_2 может окислять бромид с образованием HBrO , которая впоследствии реагировала с ГК. При этом

концентрация CHBr_3 увеличивалась по мере увеличения концентрации бромидов и ClO_2 . Когда воду обрабатывали ClO_2 в комбинации с Cl_2 , образовался только CHCl_3 в отсутствие бромидов и все четыре разновидности ТГМ - в присутствии бромидов. Потенциал образования ТГМ уменьшался постепенно с увеличением в соотношении ClO_2/Cl_2 , так как ClO_2 реагировал с ГК, что снижало их реакционную способность, как предшественников ТГМ. Когда вода, содержащая или не содержащая бромид-ион, была подвергнута действию света, выход ТГМ увеличивался как функция времени воздействия до максимума, а после того заметно уменьшился. Возможный механизм этого явления - активизация реакционных центров в ГК- предшественниках ТГМ, в то же самое время, снижение реакционной способности ClO_2 или Cl_2 . Те же результаты могли быть получены при обработке природной воды под воздействием ClO_2 с или без освещения.

Исследованы грунтовые воды системы распределения некоторых муниципалитетов областей Парма и Реджио Эмилия (Италия), до и после обработки диоксидом хлора и гипохлоритом [74]. В динамике исследований определяли тригалометаны (ТГМ), общие галогенорганические соединения (ГОС), свободный и связанный хлор, диоксид хлора и хлорит-анион. До обработки ТГМ всегда отсутствовали, в то время как очень низкие уровни ГОС всегда идентифицировались. ТГМ присутствовал не постоянно в изученных водах: в 54 % образцов вод, обработанных гипохлоритом, в 4 % - после обработки диоксидом хлора. Средние концентрации ТГМ составляли 0,34 мкг/л после гипохлорита и 0,073 мкг/л после диоксида хлора. Определение ГОС показало четырехкратное увеличение после гипохлорита (от 5,9 до 22,7 мкг/л) и двойное увеличение после диоксида хлора

(от 6,8 до 14,5 мкг/л). Экспериментальные исследования, проведенные в лаборатории, подтверждали эту тенденцию. Определение ГОС совместно с ТГМ представляется необходимым параметром для более полной оценки качества грунтовых вод и для более полного контроля процессов дезинфекции воды.

В работе [75] исследовано образование галогенорганических соединений (ГОС) при обработке диоксидом хлора воды, содержащей гуминовые кислоты, и влияние значения рН на количество образовавшихся ГОС. Установлено, что количество ГОС в значительной степени зависит от значения рН, а минимальные значения ГОС образуются при рН=9. Хлороформ образуется в измеряемых количествах только при рН=12. При нейтральных значениях рН образуются неорганические побочные продукты хлориды и хлориты в соотношении 1: 2.

Изучали образование ТГМ в воде при обработке воды диоксидом хлора в дозах 0,1-1,5 мг/л. Полученные результаты показывают, что увеличение ТГМ в обработанной воде не происходит, а наоборот, наблюдается снижение их концентрации по сравнению с исходной водой [76].

Оценены формирование DBP и цитотоксичность в сточных водах после обработки ClO_2/Cl_2 . Установлено уменьшение формирования галогенированных DBPs с уменьшением процента хлора. Присутствие ClO_2 уменьшило THMs, но это не относилось к ГУК и ГАН в присутствии аммиака. Уменьшение процента Cl_2 привело к увеличению уровней бромированных DBPs. Высокое содержание азота аммиака при обработке ClO_2/Cl_2 значительно увеличило цитотоксичность [77].

Установлено, что диоксид хлора (ClO_2) может использоваться в качестве предварительного окислителя

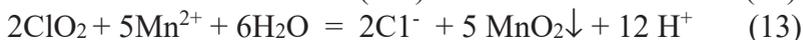
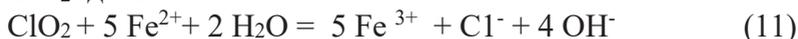
при хлораминировании на станциях водоочистки. В связи с этим, изучено влияние предварительного окисления ClO_2 на формирование азотистых побочных продуктов дезинфекции, такие как дихлорацетонитрилы (DCAN) и дихлорацетамиды (DCAcAm). Исследовано предварительное окисление ClO_2 на формировании DCAN и DCAcAm во время хлораминирования 28 модельных комплексов и семи нативных проб воды. Для оценки источников азота при формировании DCAN и DCAcAm использован ^{15}N -маркированный монохлорамин. Установлено следующее. Предварительное окисление ClO_2 увеличило формирование немаркированного и ^{15}N -маркированных DCAN и DCAcAm во время хлораминирования шести аминокислот и пептидов, пяти индолов и третичных аминов. При этом установлено уменьшение формирования DCAN, но увеличение образования DCAcAm во время хлораминирования трех комплексов гидроксibenзамида с противоположными эффектами для четырех тетрациклинов. Предварительное окисление ClO_2 обычно уменьшало формирование DCAN и DCAcAm во время хлораминирования фенольных комплексов, которые являются предшественниками, не содержащими азот. Для большинства проб воды предварительное окисление ClO_2 во время хлораминирования уменьшило суммы DCAN и DCAcAm на 36%-70 % и 11%-59 % соответственно. Это, возможно, объясняется окислением ClO_2 фенольных предшественников и макромолекулярных белков [78].

2.3. Реакции диоксида хлора с неорганическими соединениями

Диоксид хлора реагирует с растворенными в воде неорганическими восстановителями и переводит их в соединения с более высокой степенью окисления [13].

Большое практическое значение имеет реакция окисления двухвалентных катионов железа и марганца, так как продуктами окисления являются нерастворимые в воде $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и MnO_2 , которые удаляются из воды при последующем фильтровании. Теоретические затраты ClO_2 : 1,2 мг на 1 мг Fe^{2+} ; 2,45 мг на 1 мг Mn^{2+} .

При $\text{pH} > 7$ происходит полное восстановление ClO_2 до Cl^-



Предокисление диоксидом хлора воды из Кременчугского водохранилища, содержащей Mn^{2+} , показало, что при концентрации $\text{Mn}^{2+} = 0,330$ мг/л и $\text{pH} = 7,85$ природной воды 75,4% Mn^{2+} окисляется до $\text{MnO}_2 \downarrow$ независимо от введенной концентрации диоксида хлора (0,2; 0,5; 0,85 мг/л). Это свидетельствует о том, что, окисляя Mn^{2+} до $\text{MnO}_2 \downarrow$, диоксид хлора восстанавливается до хлорид-иона с теоретической затратой 0,49 мг ClO_2 на 1 мг Mn^{2+} . Отсутствие обеззараживающего действия диоксида хлора в дозе 0,2 мг/л позволяет сделать вывод о том, что скорость реакции окисления Mn^{2+} диоксидом хлора выше, чем скорость процесса обеззараживания [79].

Цианиды окисляются диоксидом хлора до цианатов в соответствии с реакцией:

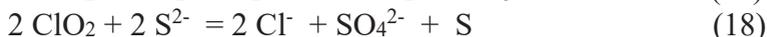


с теоретической затратой 5,19 мг ClO_2 на 1 мг CN^- . Последующее окисление цианатов происходит с

удовлетворительной скоростью только в слабо кислых условиях (рН = 6) соответственно реакциям:



Диоксид хлора окисляет нитриты до нитратов, сульфиды до сульфатов и элементарной серы:



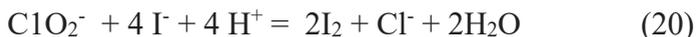
В реакции (18) при взаимодействии с таким сильным восстановителем, как сульфид-анион, диоксид хлора проявляет максимальную окислительную способность и восстанавливается до хлорид-аниона [9, введение].

Обеззараживание диоксидом хлора воды, содержащей сульфид-ионы, требует повышенных доз окислителя, так как скорость реакции взаимодействия диоксида хлора с сульфид-ионами выше, чем скорость процессов инактивации бактерий [80].

Хлориды и бромиды не могут окисляться диоксидом хлора (табл. 2.2), в то время, как иодиды окисляются по реакции:

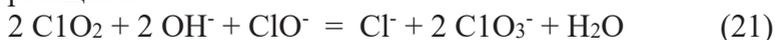


В кислой среде иодиды быстро окисляются хлоритами:



Реакции (19) и (20) применяются для анализа остаточных концентраций этих окислителей в воде.

По данным литературы [9, введение] присутствие гипохлорит-ионов (ClO^-) стимулирует распад диоксида хлора при умеренно основном рН в соответствии с реакцией



Эта реакция заканчивается при рН > 11, но это преобразование может быть ускорено в присутствия

фосфат- и карбонат-ионов. Таким образом, на станциях для обработки воды с повышенной жесткостью, концентрация диоксида хлора должна быть минимальной на стадиях умягчения и декарбонации.

Авторами [81] изучена возможность образования бромат-ионов в воде, обработанной диоксидом хлора в присутствии бромидов и в результате фотолиза. Обеспокоенность влиянием на здоровье броматов инициировала изучение потенциала их образования не только при озонировании воды, но позволило установить факты образования броматов при обработке диоксидом хлора воды, содержащей бромиды. Изучен ряд условий, необходимых для такой реакции (влияние рН, УФ-облучение растворов, концентрации реагентов), их влияние на скорость реакции. Обоснованы общие тенденции образования броматов при обработке диоксидом хлора воды, содержащей бромиды.

Диоксид хлора не реагирует с аммиаком и ионом аммония с образованием хлораминов в отличие от хлора [7, 82, 83].

2.4 Особенности образования хлоритов и хлоратов

Результатом окислительных реакций диоксида хлора с компонентами воды, как указано выше, являются продукты его восстановления - хлориты, гипохлориты, хлориды и незначительное количество хлоратов в результате реакции диспропорционирования диоксида хлора.

Образование хлоритов и хлоратов в воде может иметь место в результате распада ClO_2 в щелочной среде – (реакция 8), или под действием света:



Хлораты могут образовываться при окислении хлоритов хлорноватистой кислотой соответственно реакции:



Возможная токсичность диоксида хлора и его побочных продуктов в питьевой воде [9, введение] стимулируют исследования условий и уровней образования побочных продуктов, методы их удаления из воды и др.

Все дезинфекционные средства имеют реакционные молекулы, способны изменить химическую природу органических веществ в воде. Поэтому, проблема альтернативных дезинфектантов связана также с другими аспектами обработки воды, в частности, с проблемой удаления органических предшественников из воды до дезинфекции [49].

В работе [84] обсуждается образование побочных продуктов при обеззараживании питьевой воды. При хлорировании образуются хлорамины, хлорфенолы, ТГМ, галоидуксусные кислоты и т. п. (такие как хлоралгидрат, хлорциан, хлорированные ацетонитрилы). Диоксид хлора, по-видимому, не даёт хлорированных органических соединений, но остаточный исходный хлорит - наиболее опасен в этом случае. При озонировании образуются броматы. Также, при использовании окислителей, образуется формальдегид. Побочные продукты потенциально опасны как канцерогены.

В обзоре проблем образования побочных продуктов при обеззараживании питьевой воды рассмотрены процессы обеззараживания питьевой воды наиболее широко используемыми оксидантами (хлор, диоксид хлора, хлорамин, озон) [85]. Обсуждаются механизмы образования побочных продуктов. Проведено сравнение

современных процессов обработки воды. Определен перечень направлений, требующих исследования для оценки применимости методов с точки зрения уменьшения опасности образования потенциально опасных продуктов при сохранении микробиологического качества воды.

Образование хлоритов протекает приблизительно с выходом 60-70 % в расчете на использованный диоксид хлора [9, введение], то есть – 1 мг ClO_2 восстанавливается до 0,6-0,7 мг ClO_2^- . По другим данным [3, введение] выход хлоритов составляет 50-70 % в зависимости от качества воды.

Исследование [86] посвящено вопросам подготовки питьевой воды с использованием диоксида хлора для предварительного окисления или ее обеззараживания. Изложены преимущества и недостатки диоксида хлора, причем, в числе последних - образование в растворе хлорита и хлората. Рассматривается химизм взаимодействия диоксида хлора, хлоритов и хлоратов с озоном, хлором, восстановителями типа сернистого ангидрида и его производных, хлоридом железа и активным углем. Обсуждается возможность использования УФ-излучения для фотохимического разложения хлорита и диоксида хлора. Изложены результаты изменений концентраций диоксида хлора, хлората и хлорита на 2-х водопроводах, отличающихся исходными характеристиками воды.

Представлены [87] результаты исследований, проводившихся с целью уточнения сведений по образованию хлоритов при обеззараживании воды ClO_2 и определения условий, при которых образование хлоритов под воздействием ClO_2 , а также галогенпроизводных органических соединений под воздействием Cl_2 может быть сведено к минимуму при обеззараживании воды с большим содержанием бромидов. Результаты

экспериментов показали, что скорость образования хлоритов отражает скорость потребления ClO_2 , при этом количество образующихся хлоритов составляет 60 % от поглощенного ClO_2 . При обеззараживании воды хлорированием в результате окисления бромидов ClO_2 образуется Br_2 , который реагирует с органическими соединениями более интенсивно, чем хлор, с образованием ТГМ и ГОС. Уменьшение количества образующихся нежелательных продуктов наблюдалось при обработке воды ClO_2 и его реакции с органическими примесями до введения Cl_2 . Предварительная обработка воды ClO_2 в концентрации 1 мг/л за 2 часа до применения Cl_2 в концентрации 2 мг/л способствовало уменьшению образования ТГМ на 60 % по сравнению с их количеством, образующимся при воздействии только Cl_2 . При этом образование хлоритов уменьшается на 90 % по сравнению с их количеством, образующимся при воздействии только ClO_2 .

В работе [88] представлены результаты изучения образования хлоритов и хлоратов в статистически обоснованных многофакторных экспериментах с использованием природных и искусственно приготовленных вод, которые обрабатывали диоксидом хлора с целью изучения влияния различных (физических, химических) параметров воды на образование побочных продуктов дезинфекции. Разработаны прогнозируемые уравнения модели образования побочных продуктов, которые оценены с применением внутренней и внешней валидации. Предлагаются такие уравнения, которые способны предсказать потребление диоксида хлора конкретной водой и потенциал образования при этом хлоритов и хлоратов в пределах заданных ограничений.

В обзоре литературы известного американского исследователя Е.М. Aieta с соавт. [4, введение] приведены

данные по образованию хлоритов и хлоратов при использовании диоксида хлора для обработки сырой и готовой воды.

К образцам исходной и готовой воды дозировали раствор двуокиси хлора (1 мг/л), и контролировали формы хлора во времени. Химический состав этих двух вод приведен в табл 2.4. Результаты определения форм хлора во времени приведены в табл. 2.5. Исходная вода не содержала остаточных концентраций хлора или других окислителей.

Таблица 2.4

Физико-химические свойства образцов воды

Физико-химические свойства	Исходная вода	Готовая вода
рН	8,28	8,40
Общий органический углерод, мг/л	3,3	1,0
Цветность, град.	20	0
Общая щелочность, мг/л	128,0	35,8
Жесткость, мгСаСО ₃ /л	146,0	39,6
Сухой остаток, мг/л	193,0	64,8
Хлориды, мг/л	20,0	5,8
Медь, мг/л	-	0,02
Марганец, мг/л	0,02	<0,02
Нитриты, мг/л	<0,001	<0,001

Примечания. «N» –повторяемость определений; «0» - ниже чувствительности метода определения.

В образце исходной воды вся добавленная двуокись хлора была целиком поглощена в течение 2 часов. Приблизительно 70 % двуокиси хлора восстановилось до

хлоритов, никаких значительных изменений в формах хлора не было отмечено до 48 часов контакта. Концентрация хлорат-иона была ниже чувствительности метода определения во всех образцах.

Таблица 2.5

Формы хлора в исходной и готовой воде

Вода	Дозируе- мый ClO ₂	t контакта, час	N*	Концентрация, мг/л			
				ClO ₂	Cl ₂	ClO ₂ ⁻	Cl
Исходная	0,0	0	3	0**	0	0	0
	1,0	2	3	0	0	0,724	0
		24	6	0	0,017	0,732	0
		48	9	0	0	0,727	0
Готовая	0,0	0	3	0	0,515	0,040	0
	1,0	1	3	0,60	0,600	0,297	0
		2	3	0,52	0,583	0,322	0
		24	6	0	0,247	0,732	0
		48	3	0	0,211	0,692	0

При значении рН этой воды протекает диспропорционирование только 1 % двуокиси хлора. Остающаяся двуокись хлора, по-видимому, была восстановлена до хлорид-иона.

В образце готовой воды содержался остаточный свободный хлор в концентрации 0,515 мг/л, а также остаточный хлорит-анион в концентрации 0,04 мг/л. Менее чем 50 % двуокиси хлора в готовой воде было поглощено за первые 2 часа контактного времени. Вся двуокись хлора

была поглощена через 24 часа после дозирования. Остаточная концентрация хлоритов повышается за первые 24 часа контактного времени в результате восстановления двуокиси хлора. Сумма концентраций двуокиси хлора и хлоритов снижается от 0,91 мг/л через 1 час контакта до 0,85, 0,73 и 0,69 мг/л через 2, 24, и 48 часов соответственно. Это указывает, что дополнительно к восстановлению диоксида хлора до хлоритов некоторая часть двуокиси хлора и хлоритов восстанавливается до хлоридов.

Интерес представляет возрастание концентрации остаточного хлора через 1 час контакта и последующее ее снижение за 48 часов контакта, что может быть результатом взаимодействия хлора (в виде HClO) с хлоритами с образованием хлоратов. В этом случае количество сформированного хлората не превышало предел обнаружения. Причина видимого возрастания остаточной концентрации хлора неизвестна.

В г. Тулон (Франция), в соответствии с программами модернизации водопроводной станции проведены длительные исследования по использованию двуокиси хлора для постобеззараживания воды с целью преодоления проблем, обусловленных предварительным хлорированием воды [89]. Двуокись хлора вводили в воду непосредственно перед ее подачей в сети; контролировали качество воды по органолептическим и микробиологическим показателям, содержанию органических веществ, а также возможных побочных продуктов окисления в точках распределительной сети, специально выбранных с учетом размещения водопотребителей. Анализ полученных результатов показал, что введение двуокиси хлора в дозах 0,2-0,3 мг/л обеспечивает требуемые органолептические и микробиологические характеристики воды у

потребителей. При повышенной температуре воды и повышении содержания в ней органических веществ (летом) использование двуокиси хлора в тех же дозах ведет к некоторому повышению образования хлоритов и хлоратов (в количествах, которые ниже регламентируемых европейскими стандартами). При обработке воды двуокисью хлора не образуются хлороформ и/или другие тригалогенметаны. Однако, в летний период при проведении предварительного хлорирования воды в ней появляются общие галогенорганические соединения, количество которых в зимний период существенно ниже и нестабильно, что не позволило установить точную причину их появления (следствие передозировки Cl_2 или прямого действия ClO_2). Согласно программе модернизации ВОС, предполагаемая замена предварительного хлорирования на предварительное озонирование и применение флотационной обработки, использование двуокиси хлора на стадии постобеззараживания, как показано в результате проведенной работы авторами статьи, представляется наилучшим решением проблемы качества питьевой воды в распределительной сети.

Исследование первичного обеззараживания воды р. Москва диоксидом хлора показало [90], что при использовании доз 2-4 мг/л концентрация хлоритов составляла 0,6-0,85 мг/л на каждый введенный 1 мг/л ClO_2 .

Рассмотрены источники хлоритов и хлоратов в питьевой воде, их поведение в процессе очистки воды, гигиеническая значимость и нормируемые значения [91]. Хлориты и хлораты присутствуют в водах рек Маас и Рейн. Эту воду направляют на очистку после отстаивания и фильтрации через песок, после чего их содержание снижается. Программа контроля 1991-1995 гг. позволила определить их содержание в речной воде, колеблющееся в

пределах 10-40 мкг/л. После озонирования и фильтрования через активный уголь значительного снижения их содержания - по сравнению с водой после фильтрации и отстаивания - не происходит. Такое снижение наблюдали после обработки гипохлоритом натрия. Среднее содержание хлоритов и хлоратов в питьевой воде разных водоочистных станций может достигать 40 мкг/л. Видимые последствия влияния таких концентраций на человека не обнаружены.

Уменьшение неорганических побочных продуктов диоксида хлора в питьевой воде - ионов хлорита и хлората - актуальная проблема, если рассматривать ClO_2 как адекватную альтернативу при обработке воды. Как показано в работе [92], использование ионов сульфита или диоксида серы позволяет удалить хлорит-ион до уровня ниже 0,1 мг/л в течение минуты с последующим воздействием свободным хлором для удаления сульфит-иона и диоксида серы. Стехиометрия и кинетика реакций описаны для pH 5,5-8,5 таким образом, чтобы результаты могли быть применимы непосредственно к существующим схемам обработки питьевой воды.

Перед авторами работы [93] была поставлена специфическая задача удаления остаточных концентраций диоксида хлора и хлора в воде, поступающей на гемодиализ.

Вода, поступающая в клинику, содержала остаточные концентрации хлоритов и общего хлора (> 90% как свободный хлор) 0,19-0,67 мг/л и 0,11-0,70 мг/л соответственно.

Гранулированный активированный уголь (ГАУ) обеспечивал снижение хлоритов на 86 ± 7 % при pH=7 и суммарной нагрузке хлоритов на ГАУ 9 мг/1г угля. Ни один из двух исследованных углей не снизил содержание хлоритов до уровня аналитического предела обнаружения

(0,016 мг/л). Относительно постоянные, низкие уровни ($0,05 \pm 0,04$ мг/л) были получены в течение всего изучения.

Констатировано значительное уменьшение хлоритов и хлора посредством применения промышленного умягчителя. Однако, повреждение синтетических смол окислителями устраняло возможность использование ионного обмена для удаления диоксида хлора, хлоритов, хлоратов или хлора. Фильтрация (картриджи 5 μm) не удаляло хлориты или хлор.

Обратный осмос (ОО) при давлении 1030 кПа снизил хлориты на $68 \pm 14\%$. Больше удаление хлоритов было возможно, если ОО использовали при давлении 2760 кПа. Хлор был удален ниже уровня предела обнаружения. Когда вода имела нейтральное значение pH, перед ОО использовали ГАУ для предотвращения мембранного повреждения хлором или хлоритами. Предполагается, что хлораты равноценны диоксиду хлору по отношению к мембранам в течение обратно-осмотической очистки.

При всех видах обработки единственный окислитель, обнаруженный в очищенной воде, был хлорит. В более чем половине исследований хлорит не был обнаружен. При обнаружении концентрация составляла до 0,08 мг/л. В целом, полная обработка удаляла от $92 \pm 4\%$ до $95 \pm 6\%$ всего хлорита. Весь хлор был удален до уровней предела обнаружения.

Предварительные данные показывают, что апробированные методы обработки воды эффективны при удалении хлорита и хлора в клинике гемодиализа.

Приведены [94] результаты лабораторных опытов, цель которых состояла в изучении влияния органических примесей на образование хлоритов при обработке воды ClO_2 . Опыты проводились как на искусственно приготовленных растворах, так и на природных водах. Установлено, что при высоких концентрациях

органических примесей в воде использование ClO_2 для хлорирования воды приводит к образованию хлоритов, при этом необходимая остаточная доза ClO_2 в обработанной воде не достигается. Поэтому для вод с высокой концентрацией органических примесей использование ClO_2 целесообразно в случае, если осуществляется удаление из воды хлоритов. Показано, что для удаления хлоритов может быть использован активный уголь, однако с течением времени его емкость падает, видимо, из-за избирательной сорбции.

Показано [95], что хлораты, известные как побочные продукты дезинфекции воды диоксидом хлора, могут образовываться в хлорированной воде (в присутствии остаточного свободного хлора) после ее обработки озоном; изучен и описан детальный механизм формирования хлоратов при этом. Важными условиями повышенного образования хлоратов являются высокая щелочность воды, а также одновременное использование для обработки воды перекиси водорода и озона.

При комбинированном использовании хлора и озона возможно протекание следующей реакции [69]:



что подчеркивает возможность образования хлоритов при озонировании воды, содержащей свободный хлор.

Изучено взаимодействие хлоритов с активным углем и с ванилиновой кислотой и инданом, адсорбированных на активном угле [96]. Опыты проводили как в статических, так и в динамических условиях. Продукты реакций идентифицировали методами ГХ и хромато-масс-спектрометрии. В результате исследований установлено, что при взаимодействии хлорит-ионов с АУ происходит их восстановление до хлорид-ионов. Сорбционная емкость АУ составляет при этом 80-90 мг $\text{ClO}_2/\text{г}$. Никаких других хлорпроизводных в этом случае

обнаружено не было. При контактировании хлорит-ионов с ванилиновой кислотой в обрабатываемом растворе при pH 6 не происходит образования каких-либо органических соединений. Однако при пропускании раствора, содержащего ванилиновую кислоту и хлорит-ионы, через колонку с АУ было идентифицировано несколько органических веществ. Эти продукты указывают на то, что на поверхности АУ происходят реакции декарбоксилирования и гидроксирования ароматического ядра, а также реакции деметилирования метоксизаместителей и присоединения двуокиси углерода к ароматическому ядру. Сделано предположение о том, что эти реакции происходят после того, как поверхностные функциональные группы АУ окисляются хлорит-ионами. При взаимодействии индана с хлорит-ионами как в растворе, так и в присутствии АУ образуются одни и те же продукты реакции. Аналогичные результаты получены при взаимодействии ClO_2 с инданом в растворе и на поверхности АУ. Также показано, что растворы, содержащие свободный хлор, не содержат ClO_2 и хлорит-ионы.

В работе [97] оценено влияние щелочной среды (pH 7-10) в отсутствие растворенного кислорода на способность двухвалентного железа Fe (II) снижать концентрацию ClO_2^- иона до хлорид-иона (Cl^-). Двухвалентное железо Fe (II) в соотношении 3,5-4,0 мг Fe (II) на 1 мг ClO_2^- обеспечивало эффективное удаление ClO_2^- в исследованном диапазоне pH. Кроме того, не установлено образование в регистрируемых количествах такого побочного продукта как хлорат-ион. Полученные расчеты показали, что около 95 % образовавшихся ClO_2^- - ионов могут быть химически восстановлены до Cl^- -иона.

Установлено, что возможный избыток хлоритов легко устраняется фильтрованием через активированный

уголь [98] или восстановлением его до хлоридов при дозировании в воду сульфитов и других восстановителей [92, 99]. Проведенные исследования по удалению хлоритов с помощью ионов двухвалентного железа [100], которые добавляются как коагулянты к природной воде, “предокисленной” диоксидом хлора, показали, что хлориты восстанавливаются до безопасных хлоридов. По мнению авторов, этот метод дает возможность диоксиду хлора остаться оптимальной альтернативой хлору без ограничения концентраций и гарантировать безопасность для потребителя и окружающей среды. В особенности он эффективен для предокисления природной воды, которая загрязнена органическими веществами, так как не инициирует образование тригалометанов и другой хлорорганики.

Статья [101] посвящена вопросам подготовки питьевой воды с использованием для предварительного окисления или ее обеззараживания диоксида хлора. Изложены преимущества и недостатки диоксида хлора, причем, в числе последних – образование в растворе токсичных хлорита и хлората. Рассматривается химизм взаимодействия диоксида хлора, хлоритов и хлоратов с озоном, хлором, восстановителями типа сернистого ангидрида и его производных, хлоридом железа и активным углем. Обсуждается возможность использования УФ-облучения для фотохимического разложения хлорита и диоксида хлора. Изложены результаты изменений концентраций диоксида хлора, хлората и хлорита на 2-х системах обработки воды, отличающихся исходными характеристиками.

В литературе приведены противоречивые данные относительно совместного обеззараживания воды хлором и диоксидом хлора. Согласно одним данным присутствие гипохлорит-ионов (ClO^-) способствует распаду диоксида

хлора при умеренно щелочном рН [102]. Другие авторы считают, что хлорноватистая кислота (HClO) может окислять хлориты до хлоратов [103]. Известно, что совместное применение хлора и диоксида хлора используется при обеззараживании питьевой воды для уменьшения образования хлоритов, тригалометанов, а также для сокращения расхода реагентов [104].

Как известно, Италия является едва ли не мировым лидером по применению диоксида хлора в водоподготовке. Согласно данным химической компании Caffaro по состоянию на 1996 год (по иронии судьбы именно в этом году была внедрена первая на территории бывшего СССР диоксидная установка в г. Ильичевск) в малых и средних муниципалитетах Италии работало в общей сложности порядка 4000 генераторов диоксида хлора [6, 9, введение]. Поэтому исследования диоксида хлора в этой стране продолжаются. И здесь следует отметить очень интересные работы группы исследователей из Кремоны, возглавляемой Sabrina Sorlini, которые имеет смысл процитировать.

В исследовании [105] пробы воды различного происхождения (альпийское озеро, искусственное озеро и река) подвергали комплексной очистке, включающей преокисление, коагуляцию/флокуляцию, адсорбцию на гранулированном активированном угле и дезинфекцию. Оценивали влияние обработки на ClO_2 -поглощаемость и формирование побочных продуктов дезинфекции (ТГМ, адсорбируемый органический галоген /АОГ/, хлорит и хлорат). Результаты показали, что коагуляция/флокуляция и адсорбция на активированном угле оказывают наиболее значительное влияние на сокращение потребления дезинфектанта. Преокисление воды искусственного озера KMnO_4 и NaClO определяло самую высокую ClO_2 -поглощаемость. Независимо от

водного источника количество хлорита по схеме $\text{ClO}_2 - \text{NaClO}$ было на 40-60 % ниже, чем по схемам $\text{ClO}_2 - \text{KMnO}_4$ или $\text{ClO}_2 - \text{ClO}_2$. NaClO приводил к формированию АОГ и ТГМ в воде искусственного озера (до 60 и 20 мкг/л соответственно), в то время как при окислении ClO_2 формирование ТГМ было меньше на 98 % по сравнению с NaClO . Последующая обработка железосодержащим коагулянтом/флоккулянтом во время предварительного окисления удаляла хлорит на 90 %, главным образом, из-за его восстановления до хлорида. Дальнейшая адсорбция на активированном удаляла АОГ и ТГМ соответственно на 50-60 % и 30-98 % и заканчивала удаление хлората и хлорита.

Цель работы [106] состояла в оценке влияние нескольких видов обработки на потреблении диоксида хлора, формирование хлорита и хлората на заключительной стадии окисления/дезинфекции воды станции очистки Кремоны (Италия). Изучены следующие процессы: окисление перманганатом калия, диоксидом хлора и гипохлоритом натрия, коагуляция/флоккуляция с хлоридом железа и сульфатом алюминия, фильтрация и адсорбция на активированном угле. Результаты показали высокую хлордиоксидпоглощаемость при использовании в предварительном окислении гипохлорита натрия или перманганата калия. С другой стороны, диоксид хлора приводит к самому высокому образованию хлорита и хлората. Процесс коагуляции/флоккуляции после предварительного окисления показывает уменьшение хлордиоксидпоглощаемости, если перманганат калия используется как окислитель с хлоридом железа и сульфатом алюминия. Поэтому комбинация этих процессов приводит к снижению уровней хлорита и хлората. Сульфат алюминия предпочтителен с точки зрения сокращения хлордиоксидпоглощаемости и

минимизации формирования хлората и хлорита. Активированный уголь уменьшил хлордиоксидпоглощаемость приблизительно на 50 % и формирование DBP приблизительно на 20-40 %.

В системе питьевого водоснабжения Кремоны на севере Италии в течение 6 лет (2006-2011) анализировали концентрации диоксида хлора, хлорита и хлората. Результаты показали высокую хлордиоксидпоглощаемость, которая была на 0,12 мг/л выше хлорпоглощаемости. Концентрация хлорита превышала 700 мкг/л в 12-16 % случаев за первые 2 года, в 48 % - в 2008 г. и в 1-8 % результатов в 2009 – 2011 гг. В частности, хлорит превысил 700 мкг/л в точках сети, более удаленных от очистных установок. С другой стороны концентрация хлората всегда была ниже 200 мкг/л [107].

Полученные данные по образованию хлоритов при обработке воды (природной, очищенной, хлорированной) [108] позволяют констатировать, что выход хлоритов зависит от следующих факторов:

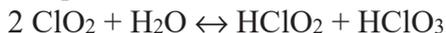
- концентрации растворенных в воде органических и неорганических веществ и их химической природы;
- рН воды;
- уровней микробного загрязнения воды;
- введенной дозы диоксида хлора;
- времени контакта диоксида хлора с водой;
- температуры;
- концентрации остаточного свободного хлора.

Выход хлоритов, как побочных продуктов обеззараживания диоксидом хлора, характерен для каждой конкретной воды и может составлять значения от 0 до 70 % от введенного или поглощенного диоксида хлора. Концентрация хлоритов меняется во времени, так как хлориты вступают с компонентами воды (микробиологическими и химическими) в окислительно-

восстановительных реакциях скорости которых значительно ниже по сравнению с диоксидом хлора.

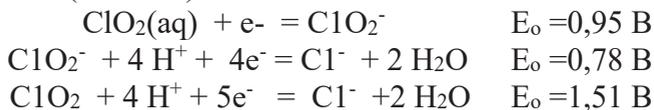
ВЫВОДЫ

1. Диоксид хлора в водных растворах находится как молекулярно растворимый газ. Константа равновесия реакции гидролиза при 20°C составляет $1,2 \times 10^{-7}$:



2. Молекула ClO_2 имеет нечетное число электронов—19. Диоксид хлора сильный окислитель; E_0 в кислой среде =1,51В.

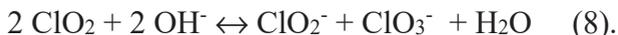
В водных растворах могут одновременно протекать окислительно-восстановительные реакции при действии диоксида хлора со следующими полуреакциями восстановления (табл.2.2) :



3. В результате восстановления диоксида хлора в воде образуются хлорит- и хлорид- анионы.

Выход хлоритов при обработке воды диоксидом хлора согласно данным литературы и собственных исследований составляет ≤ 70 % от введенного в воду диоксида хлора.

При обработке воды диоксидом хлора возможно образование хлорат-иона в результате реакции диспропорционирования ClO_2 в основной среде:

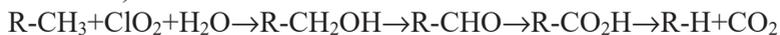


Выход хлоратов при $\text{pH} \leq 9$ не превышает 1 % от введенного диоксида хлора.

В результате протекания окислительно-восстановительных реакций диоксида хлора с

компонентами воды возможно образование незначительных количеств гипохлорит-ионов ClO^- .

4. ClO_2 взаимодействует с растворенными в воде органическими соединениями и ведет себя в большинстве случаев как одноэлектронный акцептор (в отличие от Cl_2 , который вступает в реакцию по 5 возможным направлениям). В результате этого основными продуктами являются органические кислородсодержащие соединения (альдегиды, кетоны, низкомолекулярные карбоновые кислоты):



5. Установлено, что повышение температуры и величины отношения исходных концентраций ClO_2 /органическое вещество резко усиливает окислительную деструкцию; рН на эффективность процесса не влияет.

6. ClO_2 не оказывает хлорирующее действие на молекулу органического вещества, поэтому при его использовании не образуются хлорорганические соединения.

7. ClO_2 взаимодействует с растворенными в воде неорганическими восстановителями (Fe^{2+} , Mn^{2+} , S^{2-} , CN^- , NO_2^- и др.).

8. ClO_2 не реагирует с аммиаком, катионом аммония, аминогруппой органических соединений с образованием неорганических и органических хлораминов.

9. Методы удаления хлоритов из воды основаны на их окислительно-восстановительных свойствах:

- при действии сильных восстановителей (AU , SO_2 , SO_3^{2-} , Fe^{2+} и др.) хлорит-ион восстанавливается до хлорид-иона;
- при действии сильных окислителей (O_3 , Cl_2 и др.) хлорит-ион окисляется до хлорат-иона (ClO_3^-).

ЛИТЕРАТУРА

1. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. Часть 2. М. Мир. 1969. 494 с.
2. Кульський Л.А. Основы химии и технологии воды. Киев. Наукова думка. 1991. 568 с.
3. Неницеску К. Общая химия. М. Мир. 1968. 815 с.
4. Полинг Л. Общая химия. М. Мир. 1964. 584 с.
5. Химический энциклопедический словарь. Гл. ред. И.Л. Кнунянц. М. Советская энциклопедия. 1983. 792 с.
6. Измеров Н.Ф., Саноцкий И.В., Сидоров К.К. Параметры токсикометрии промышленных ядов при однократном воздействии. Справочник. М Медицина, 1977. 240 с.
7. Окислители в технологии водообработки. М.А. Шевченко. Киев. Наук. Думка. 1979. 177 с.
8. Сыркина И. Г., Ульяновкина Г. С., Абрамова В. И. Дезинфицирующие средства. Обз. инф. НИИ техн.-экон. исслед. Хим. пром-сть. Серия хлор. пром-сть. М. 1986. 88 с.
9. Gallagher D.L., Hoehn R.C., Dietrich A.M. Sources, Occurrence and Control of Chlorine Dioxide By-Product Residuals in Drinking Water. AWWA-AWWARF. 1999. 184 p.
10. Aieta E.M., Roberts P.V., Hernandez M. Determination of Chlorine Dioxide, Chlorine, Chlorite and Chlorate in Water. *J.AWWA*. 1984. V.76(7). P. 64-74.
11. Золотова Е.Ф., Асс Г.Ю. Очистка воды от железа, фтора, марганца и сероводорода. М. Стройиздат. 1975. С.146-175.
12. Advantages and disadvantages of chemical oxidation and disinfection by ozone and chlorine dioxide. F.

- Flessinger et al. *Sci. Tot. Environ.* 1981. V.18. P. 245-261.
13. Слипченко А.В., Кульский Л.А., Мацкевич Е.С. Современное состояние методов окисления примесей воды и перспективы хлорирования. *Химия и технология воды.* 1990. Т. 12(4). С.1013-1022.
 14. Aston H.N. Chlorine Dioxide Use in Plants on the Niagara Border. *J.AWWA.* 1947. V. 39(7). P. 687-690.
 15. Helene B., Prevost M. Evolution of Oxidants and Disinfection By-Products in Distribution Systems. 1998 Ann. Conf. Proc. AWWA. Conf. Proc. *Wat. Res.* 1999. P.153-165.
 16. Lalezary S., Pirbazari M., McGnire M.J. Oxidation of five earthy-musty taste and odor compounds. *J. AWWA.* 1986. V. 78(3). P. 62-69.
 17. Справочник по свойствам, методам анализа и очистке воды. Л.А. Кульский и др. Часть 2. Киев. Наукова думка.1980. 1206 с.
 18. Петренко Н.Ф. Санитарно-гигиеническая оценка применения диоксида хлора для обработки воды в системе централизованного хозяйственно-питьевого назначения г.Желтые Воды. *Гигиена населенных мест.* 2003. Вып.42. С. 92-95.
 19. The formation of disinfection by-products in water treated with chlorine dioxide. C.-Y. Chang et al. *J. Hazardous Mater.* 2000. V.79(1-2).- P. 89-102.
 20. Rav-Acha Ch. The reaction of chlorine dioxide with aquatic organic materials and their health effects. Rewier paper. *Wat. Res.* 1984. V.18(11). P. 1329-1341.
 21. Rice R.G., Gomez-Taylor M. Occurrence of by-products of strong oxidants reacting with drinking water contaminants-scope of the problem. *Environ. Health Perspect.* 1986. V.69. P.31-44.

22. Павлинова И.И., Минц О.Д., Мышковский А.С. Использование диоксида хлора для обеззараживания вод. Сб. докл. Междунар. конгресса «Экология, технология, экономика, водоснабжение, канализация» (ЭТЭВК-2001). Ялта-Харьков, 2001. С. 56-59.
23. Кульский Л.А., Калининчук Е.М., Маляревский М.С. Технологическая схема получения двуокиси хлора на водопроводах. В сб. «Интенсификация и автоматизация процессов регулирования качества воды». Под. ред. В.М.Глушкова и Л.А.Кульского. Киев. Инст. техн. инф. 1962. С.173-179.
24. Шевченко М.А. Физико-химическое обоснование процессов обесцвечивания и дезодорации воды. Киев: Наукова думка. 1973. 150 с.
25. Шевченко М.А., Калининчук Е.М., Барановская А.Н. Обработка двуокисью хлора природной воды, загрязненной фенолами. *Украинский химический журнал*. 1963. Т.29(12). С.1332-1336.
26. Шевченко М.А., Калининчук Е.М., Власова Л.П. Оценка хлора и его двуокиси для обработки природной воды, загрязненной фенолами. *Украинский химический журнал*. 1966.- Т. XXXII(11). С.1235-1238.
27. Wajon J.E., Rosenblatt D.H., Burrows E.P. Oxidation of phenol and hydroquinone by chlorine dioxide. *Env. Sci. Technol.* 1982. V.16(7). P. 396-402.
28. Ben Amor H., De Laat J., Dore M. Mode of action of chlorine dioxide on organic compounds in an aqueous medium. Chlorine dioxide consumption and reaction on phenolic compounds. *Wat. Res.* 1984. V.18(12). P.1545-1560.
29. Bogatu C. Advanced oxidation of some phenolic compounds in water solution by use chlorine dioxide

- and Fenton reagent. Ecological chemistry. Latest advances. Book of proceedings. Chisinau, Moldova. 2005. P. 139-148.
30. Oxidation of Fenuron by chlorine dioxide. F.J. BenHei et al. *J. Environ. Sci. and Health A*. 1992. V.27(3). P. 643-662.
 31. Oxidation in water of styrène and methylstyrenes with chlorine dioxide. F. J. Beltran et al. *An. quim. Real soc. esp. quim.* 1992. V.88(1). P. 54-61.
 32. Rav-Acha Ch., Blits R. The different reaction mechanisms by which chlorine and chlorine dioxide react with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in water. *Wat. Res.* 1985. V.19(10). P. 1273-1281.
 33. Thé action of chlorine dioxide on aquatic organic materials during thé disinfection of drinking water. Ch. Rav-Acha et al. *J. Environ. Sci. and Health*. 1983. V.18(5). P. 651-671.
 34. Determination of aqueous chlorination reaction products of PAH by reversed phase high performance liquid chromatography-gas chromatography. R.L. Oyler et al. *Analyt. Chem.* 1978. № 50. P. 837-842.
 35. Скворцов А.Ф. Сравнительная гигиеническая оценка сильных окислителей, предлагаемых для глубокой очистки питьевых вод от некоторых химических веществ. В кн. Гигиенические аспекты охраны окружающей среды. М. 1978, вып. 6. С. 135.
 36. Ben Amor H., de Laat J., Doré M. Mode d'action du bioxyde de chlore sur quelques composes organiques azotes en milieu aqueux dilue. *Environ. Technol. Lett.* 1985. V.6(11). P. 489-504.
 37. Reactions of aqueous chlorine and chlorine dioxide with tryptophan, N-methyltryptophan, and 3-indolelactic acid: kinetic and mutagenicity studies. A.C. Sen et al. *J. Food Sci.* 1989. V.54(4). P. 1057-1060.

38. Kronberg L., Chrisjman R. F. Chemistry of mutagenic by-products of water chlorination. *Sci. Total Environ.* 1989. № 81-82. P. 219-230.
39. Stability and effectiveness of chlorine disinfectants in water distribution systems. V.P. Olivieri et al. *Environm. Health Perspect.* 1986. № 69. P. 15-29.
40. Reactions involving HOCl or ClO₂ with fatty acids under aqueous conditions and mutagenicity of reaction products. C. I. Wei et al. *Can. Inst. Food Sci. and Technol. J.* 1987.V.20(1). P. 19-24.
41. Ozawa T., Kwan T. Detoxification of chlorine dioxide (ClO₂) by ascorbic acid in aqueous solutions: ESR studies. *Wat.Res.* 1987. V.21(2). P. 229-231.
42. Wgsowski J. Analiza wpływu jakości wody na dawkę dwutlenku chloru. *Ochr. środow.* 2001. N 4. P. 33-35.
43. Крятов И.А., Скворцов А.Ф., Комарова И.С. Гигиенические аспекты использования окислителей для очистки питьевой воды, содержащей нефть. В кн. Гигиенические аспекты охраны окружающей среды. М. 1978. Вып. 6. С. 133-135.
44. The role of formation and reduction of THM and chlorite concentrations in the disinfection of water with ClO₂. Ch. Rav-Acha et al. *Environ. Pollut.* 1985. V.10(1). P.47-60.
45. Limoni B., Choshen E., Rav-Acha Ch. Determination of oxidants formed upon disinfection of drinking water with chlorine dioxide. *J. Envir. Sci. Hlth.* 1984. V.19. P. 943-957.
46. Glabisz U. The reactions of chlorine dioxide with components of phenolic wastewaters. Summary. Monograph. Politechnic University Szczecin. Poland. 1968. 44 p.

47. Lindgren B.O., Svahn C.M., Widmark G. Chlorine dioxide oxidation of cyclohexene. *Acta chem. Scand.* 1965. N 19. P.7-13.
48. Chen A.S.C., Larson R. A., Snoeyink V. L. Reactions of chlorine dioxide with hydrocarbons: effects of activated carbon. *Environ. Sci. and Technol.* 1982. V.16(5).- P. 268-273.
49. Robeck G.G. Chlorine is there a better alternative? *Sci.Total Environ.* 1981. V.18. P. 235-243.
50. Hauchman F.S., Noss C.I., Olivieri V.P. Chlorine dioxide reactivity with nucleic acid. *Wat. Res.* 1986. V.20(3). P. 357-361.
51. Noss C. I., Hauchman F.S., Olivieri V. P. Chlorine dioxide reactivity with proteins. *Wat. Res.* 1986. V.20(3). P. 351-356.
52. Impact of chlorine, chlorine dioxide and ozone on the oxidation of NTA during drinking water treatment. G. Hrubec et al. *Bull. Environm. Contam. Toxicol.* 1984. V.33. P.548-555.
53. Lefebvre E., Croue J. P. Modification de la matière organique lors des traitements conventionnels de potabilisation. *Rev. sci. eau.* 1995. V.8(4). P. 463-479.
54. Drinking water regulations and health advisories. Office of Water USEPA. Washington. 1994.
55. Reactivity of natural organic matter fractions with chlorine dioxide and ozone. J. Świetlik et al. *Wat.Res.* 2004. №3. P. 547-554.
56. Backlund P., Kronberg L., Tikkanen L. Formation of Ames mutagenicity and the strong bacterial mutagen 3-chloro-4-(dichloromethyl)-5-hydroxy-2(5H)-furanon and other halo-genated compounds during disinfection of humic water. *Chemosphere.* 1988. N 17. P. 1329.
57. Navalon S., Alvaro M., Garcia H. Reaction of chlorine dioxide with emergent water pollutants: Product study

- of the reaction of three β -lactam antibiotics with ClO_2 . *Water Research*. 2008. V. 42(8-9). P. 1935-1942.
58. Wang P., He Y.-L., Huang C.-H. Oxidation of fluoroquinolone antibiotics and structurally related amines by chlorine dioxide: Reaction kinetics, product and pathway evaluation. *Water Research*. 2010. V. 44(20). P. 5989-5998.
 59. Wang P., He Y.-L., Huang C.-H. Reactions of tetracycline antibiotics with chlorine dioxide and free chlorine. *Water Research*. 2011. V. 45(4). P. 1838-1846.
 60. ClO_2 preoxidation changes the yields and formation pathways of chloroform and chloral hydrate from phenolic precursors during chlorination. W. Gan et al. *Water Research*. 2019. V. 148. P. 250-260.
 61. Мокиєнко А.В., Петренко Н.Ф., Гоженко А.И. Обеззараживание воды. Гигиенические и медико-экологические аспекты. Т. 1. Хлор и его соединения. Одесса. ТЭС, 2011. 484 с.
 62. McDonald J. Question of the Month - Chlorine Dioxide Might Lower Your THMs. *Opflow. AWWA*. 1998. V.9. P.3.
 63. An assessment of ozone and chlorine dioxide technology for treatment of Municipal water supplies. W.G. Miller et al. EPA-600/12-17-147. USEPA. Washington, DC. 1978.
 64. Fleischacker S.J., Randtke S.J. Formation of Organic Chlorine in Public Water Supplies. *J. AWWA*. 1983. V.75(3). P.132-143.
 65. Chow B.M., Roberts P.V. Halogenated byproduct formation by chlorine dioxide and chlorine. *J. Environ Eng.* 1981.N 107. P. 104.
 66. Stevens A.A. Reaction products of chlorine dioxide. *Environ. Health. Persp.* 1982. N 46. P.101.

67. Lykins B.W., Griese M.H. Using chlorine dioxide for trihalomethane control. *J.AWWA*. 1986.V.78(6). P. 88-93.
68. Beltran F.J., Gonzalez M., Garcia-Araya J. F. Formacion de THMs en la cloracion de sustancias humicas. Efectos del ozono y del dióxido de cloro. *Ing. Quim. (Esp.)*. 1991. V.23(262). P. 217-223.
69. Stachel B., Lahl U., Schroer W., Zeschmar B. Trinkwasserchlorung. Nebenprodukte der Chlor- und Chlor-dioxid-Anwendung in der Trinkwasseraufbereitung. *GIT*. 1986. 30(4). 315-316, 318-320, 323-325.
70. Изучение продуктов обеззараживания воды диоксидом хлора. S. Ozawa et al. Суйдо кекай дзасси = J.Jap.Water Works Assoc. 1991. Т.60(4). С. 10-18.
71. Identification of new drinking water disinfection by-products from ozone, chlorine dioxide, chloramine, and chlorine. S.D. Richardson et al. *Water, Air and Soil Pollut.* 2000. V.123(1-4). P. 95-102.
72. Werdehoff K.S., Singer P.C. Effects of chlorine dioxide on trihalomethane and total organic halide formation potentials and on the formation of inorganic by-products. Annu. Conf., Denver, Colo, June 22-26, 1986: Proc. Denver (Colo), 1986. P. 347-364.
73. Trihalomethanes formation in water treated with chlorine dioxide. W. L. Jun et al. *Wat. Res.* 1996. V. 30(10). P. 2371-2376.
74. Total halogenated organic (TOX) measurement in ground waters treated with hypochlorite and chlorine dioxide. Initial results of an experiment carried out in Emilia-Romagna (Italy). G. Sansebastiano et al. *Wat. Res.* 1995. V. 29(4). P. 1207-1209.

75. Brauch H.-J., Baldauf G., Sontheimer H. Untersuchungen zur Bildung chlororganischer Verbindungen bei der Chlordioxidbehandlung huminsaurehaltiger Wasser. *Vom Wasser*. 1981. 56. 25-34.
76. Петренко Н.Ф. Гігієнічна оцінка застосування діоксиду хлору для знезаражування води із поверхневих джерел. *Вісник морської медицини*. 2002. № 1(17). С. 84-90.
77. Disinfection byproducts and their toxicity in wastewater effluents treated by the mixing oxidant of ClO₂/Cl₂. Y. Zhonga et al. *Water Research*. 2019. V. 162. P. 471-481.
78. ClO₂ preoxidation impacts the formation and nitrogen origins of dichloroacetonitrile and dichloroacetamide during subsequent chloramination. K.-L. Shao et al. *Water Research*. 2020. V. 186. 116313.
79. Санитарно-гигиеническая оценка применения диоксида хлора в системе централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения г. Кременчуг. Н.Ф. Петренко и др. *Гигиена населенных мест*. 2004. Вып.43. С.89-97.
80. Петренко Н.Ф. Влияние некоторых соединений на эффективность обеззараживания воды диоксидом хлора. Сб. науч. ст. «Экология, экономика, рынок». Одесса. ОЦНТЭИ. 1999. С.98-101.
81. Gordon G., Emmert G. L., Bubnis B. Bromate Ion Formation in Water When Chlorine Dioxide is Photolyzed in the Presence of Bromide Ion. Proc.1995 Water Quality Technology Conference; Part II. AWWA,1998. P.1985-1992.
82. Штанников Е. В., Морозов Я. М. Обеззараживание воды двуокисью хлора. *Гигиена и санитария*. 1978. № 6. С. 23-26.

83. Mouchet P. Suppression de la prechloration des eaux, controles specifiques de qualite et influence sur les filieres de traitement. "La Qualite dse Eaux des Capitales du Monde". Moscou. 1991. 30 p.
84. Janda V., Švecová M. Vedlejší produkty dezinfekce pitné vody. *Chem. Listy*. 2000. T.94(10). S. 905-908.
85. Disinfection by-products in drinking-water treatments. Mechanism of formation, analysis and research needs. E. Pelizzetti et al. *Chim. e ind. (Ital.)*. 1994 . V.76(11). P. 701-707.
86. Evolution des concentrations en chlorure et en chlorate au sein des filieres de potabilisation comprenant une preoxydation an dioxyde de chlore. V. Leitner et al. *Techn. sci. meth.* 1996. N 1. P. 27-33.
87. Disinfection of drinking water rich in bromide with chlorine and chlorine dioxide, while minimizing the formation of undesirable by-products. Ch. Rav-Acha et al. *Water Sci. and Technol.* 1985. V.17(4-5). P. 611-621.
88. Korn C., Andrews R.C., Escobar M.D. Chlorine Dioxide-Related By-Product Models for Drinking Water Treatment. 1999 Ann. Conf. Proc. AWWA. Conf. Proc. AWWA, 1999. 16 p.
89. Post-desinfection de l'eau potable au dioxyde de chlore. Qualite de l'eau distribuee et sous-produits d'oxydation. Th. Bergeon et al. *Eau. ind. nuisances*. 1997. N 158. P. 82-89.
90. Храменков С.В., Малышев Б.В. Результаты испытаний обеззараживания воды р. Москвы диоксидом хлора. *Водоснабжение и санитарная техника*. 2000. № 10. С.2-4.
91. Versteegh J.F.M., Cleven R.F.M.J. Chloriet en chloraat in drinkwater: een desinfectie- of een milieuprobleem?

- Tijdschr. watervoorz. en afvalwaterehandel.* 1996. 26(23). 680-686.
92. Minimizing chlorite ion and chlorate ion in water treated with chlorine dioxide. G. Gordon et al. *J. AWWA.* 1990. V.82(4). P. 160-165.
 93. Steinbergs C. Z. Removal of By-products of Chlorine and Chlorine Dioxide at a Hemodialysis Center. *J.AWWA.* 1986. V. 78(6). P. 94-98.
 94. Oehler K.E., Köhler A., Schüttler A. Formation of chlorite during raw water treatment with chlorine dioxide and the removal of chlorite of water treatment. *Water Supply.* 1986. V.4(3). P. 127-139.
 95. Siddiqui M., Von Gunten U. Chlorine-Ozone Interactions-Formation of Chlorate. 1995 Ann. Conf. Proc. EAWAG, Switzerland. AWWA, 1998. P.855-877.
 96. Reactions of chlorite with activated carbon and with vanillic acid and indan adsorbed on activated carbon. E.A. Voudrias et al. *Wat. Res.* 1983. V.17(9). P. 1107-1114.
 97. Hurst G.H., Knocke W.R. Evaluating Ferrous Iron for Chlorite Ion Removal. *J. AWWA.* 1997. V.8. P. 98-105.
 98. Removal of Chlorite Residuals With Granular Activated Carbon: A Case Study. E.W. Howe et al. Proc. Conf. Workshop on Chlorine Dioxide: Scientific, Regulatory and Application Issues. AWWA, Denver, CO. 1999. 8 p.
 99. Using reducing agents to eliminate chlorine dioxide and chlorite ion residuals in drinking water. M. H. Griese et al. *J.AWWA.* 1991. V. 83(5). P. 56-61.
 100. Katz A., Narkis N. Removal of chlorine dioxide disinfection by products by ferrous salts. *Wat. Res.* 2001. V. 35(1). P. 101-108.

101. Evolution des concentrations en chlorure et en chlorate au sein des filières de potabilisation comprenant une préoxydation au dioxyde de chlore. V.L.N. Karpel et al. *Techn. sci. meth.* 1996. N 1. P. 27-33.
102. Werdehoff K.S., Singer P.C. Chlorine Dioxide Effects on THMFP, TOXFP, and the Formation of Inorganic By-products. *J.AWWA.* 1987. V. 79(9). P. 107-113.
103. Singer P.C., O'Neil W.K. Technical Note: The Formation of Chlorate From the Reaction of Chlorine and Chlorite in Dilute Aqueous Solution. *J.AWWA.* 1987. V.79(11). P. 75-76.
104. Disinfection of effluent by combinations of equal doses of chlorine dioxide and chlorine added simultaneously over varying contact times. A. Katz et al. *Wat. Res.* 1994. V. 28(10). P. 2133-2138.
105. How can drinking water treatments influence chlorine dioxide consumption and by-product formation in final disinfection? S. Sorlini et al. *Water Science and Technology: Water Supply.* 2016. N.2. P. 333-346.
106. Influence of drinking water treatments on chlorine dioxide consumption and chlorite/chlorate formation. S. Sorlini et al. *Water Research.* 2014 V. 54. P. 44-52.
107. Modeling and analysis of chlorine dioxide, chlorite, and chlorate propagation in a drinking water distribution system. S. Sorlini et al. *Journal of Water Supply: Research and Technology – Aqua.* 2016. V. 65 (8). P. 597-611.
108. Мокиенко А.В., Петренко Н.Ф., Гоженко А.И. Хлориты в питьевой воде (Обзор литературы и результатов собственных исследований). *Питьевая вода.* 2004. № 6. С.17-22.

РАЗДЕЛ 3

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ДИОКСИДА ХЛОРА

Диоксид хлора (ClO_2) для практического применения получают двумя методами: восстановлением хлората натрия (NaClO_3) или окислением хлорита натрия (NaClO_2).

Как уже было сказано в Разделе 1, диоксид хлора впервые был получен в 1811 году Дэви [4, введение], а применили его впервые в промышленном масштабе на водопроводной станции Ниагарского водопада (США) в 1946 г. [14, раздел 2].

Представляется целесообразным освещение пути развития методов получения диоксида хлора, начиная от его открытия до современных промышленных полностью автоматизированных генераторов.

Обзорные работы [1, 2], опубликованные в 1956 году, уделили должное внимание известным в то время методам получения диоксида хлора.

Двуокись хлора впервые получена в 1811 г. Дэви при действии серной кислоты на хлорат; позднее ее стали получать действием щавелевой кислоты на хлорат при 60°C . Подробное описание такого метода дано, например, Шмитдом и Грауманом. Однако, тогда было удобнее получать диоксид хлора при более низкой температуре путем легкого нагревания смеси хлората, щавелевой кислоты и раствора серной кислоты.

Этот метод позволял получать смесь двуокиси хлора с углекислым газом, что повышало безопасность.

Из технических методов получения двуокиси хлора в литературе описаны следующие:

1. Восстановление хлоратов соляной кислотой. По этому способу хлорируют, например, нагретую суспензию извести, получая хлорат и хлорид кальция. При

охлаждении избыток хлорида кристаллизуется и отделяется от раствора. Этот раствор при пропускании воздуха подкисляют серной кислотой, причем образуется смесь двуокиси хлора и хлора. Для отделения хлора газ пропускают через суспензию извести, предназначенную для хлорирования, причем хлор реагирует с нею.

2. Пропускание сернистого газа, разбавленного воздухом, через подкисленный нагретый раствор хлората. Иногда вместо сернистого газа применяют двуокись азота с последующей регенерацией ее из раствора.

3. Обработка серной кислотой растворов хлоратов, замешанных с гипсом, для превращения их в твердые куски. При этом во избежание взрыва необходимо пропускание воздуха через реакционную смесь.

Кроме этих методов описаны способы получения двуокиси хлора путем восстановления хлоратов серой, органическими восстановителями (щавелевая и муравьиная кислоты), сахар, древесина, крахмал, целлюлоза и т. д., ионами различных металлов в их низшей валентности и перекисными соединениями. Авторы отмечали, что дешевые органические восстановители дают обычно низкий выход двуокиси хлора, применение перекисей ограничено их дороговизной, а восстановление хлоратов ионами металлов в их низшей валентности требует температуры выше 60 °С, что увеличивает опасность взрыва.

Важную роль играет получение двуокиси хлора из технического хлорита путем окисления его хлором, подкисления его растворов или путем их электролиза. Анализ различным методам получения двуокиси хлора, кроме указанных выше, посвящена обширная литература.

В работе [3] (1961 г.) отмечено, что двуокись хлора (ClO_2) получают непосредственно на водопроводах действием хлора на раствор хлорита натрия. Полученный

раствор после пятиминутного контакта вводят в обрабатываемую воду.

Хлорит натрия получают восстановлением хлората калия с последующей обработкой ClO_2 щелочью или перекисью натрия.

Процесс получения ClO_2 рекомендуют проводить в атмосфере инертного газа для снижения парциального давления и предотвращения взрыва.

Молярное отношение хлора и хлорита должно равняться 1:2. При меньшем соотношении в растворе появляется остаточный хлорит, при соотношении большем, чем 1:2, в растворе остается хлор.

Согласно [23, раздел 2] (1962 г.), промышленное производство двуокиси хлора базируется на реакциях восстановления хлоратов различными восстановителями (SO_2 , CH_2OH , HCl и др.). В реактор помещают подкисленный раствор хлората натрия и прибавляют к нему раствор соответствующего восстановителя. После некоторого индукционного периода в растворе с заметной скоростью образуется двуокись хлора, которая выдувается из последнего током воздуха и улавливается затем в орошаемой водой колонне. Вытекающий из колонны раствор содержит около 20 г/л двуокиси хлора. Свободный хлор дополнительно улавливаются в «хвостовой» колонне с целью получения гипохлорита.

Реализация приведенной технологической схемы воплощена в различных промышленных способах получения двуокиси хлора. Краткая характеристика этих способов описывается ниже.

По способу Холста двуокись хлора получают путем восстановления хлората натрия сернистым ангидридом в сильно кислой среде при температуре 30-35 °С. Способ периодический, отличается длительностью

технологического цикла и малыми выходами двуокиси хлора (порядка 85 %).

Базирующийся на той же окислительно-восстановительной реакции непрерывный способ Метисона является усовершенствованным и производительным, позволяющим получать выходы двуокиси хлора не менее 90 %.

Как и в предыдущих способах, по способу Репсона-Веймана восстановление хлората натрия до двуокиси хлора производят с помощью сернистого ангидрида. Кроме того, сернистый газ в этом способе используют также для получения необходимого для подкисления раствора серной кислоты. В качестве окислителя в этой реакции служит хлорат натрия. Из-за малых выходов двуокиси хлора метод не нашел широкого применения.

Способ Персона предусматривает восстановление хлората натрия до двуокиси хлора с помощью солей трехвалентного хрома. Способ отличается громоздкостью технологической схемы и широкого распространения не получил.

Перспективным способом промышленного получения двуокиси хлора является способ Сольвея, отличающийся высокими выходами двуокиси хлора. Восстановление хлората натрия до двуокиси хлора производится метанолом.

Получение двуокиси хлора по методу Кестинга производится на компактной установке, сочетающей в себе образование электролитическим путем хлората натрия и восстановление его до двуокиси хлора с помощью соляной кислоты. При известных условиях способ является экономичным и производительным.

В СССР были разработаны два способа получения двуокиси хлора: способ Ленинградского технологического

института и способ А.Н. Качалова, И.Г. Быковой, В.И. Чащина.

По первому, периодическому, способу хлорат кальция получают химическим методом, а затем его восстанавливают соляной кислотой до двуокиси хлора. Следует отметить, что технологический режим этого метода слишком сложен, а аппаратное оформление громоздко.

Второй способ является достаточно совершенным, а его техническое оформление компактным и сравнительно простым. Способ универсален, так как позволяет получать двуокись хлора из хлората натрия посредством применения сернистого ангидрида, а также метанола или древесной тырсы. Способ отличается высокими выходами основного продукта (двуокиси хлора).

В настоящее время при обработке воды на водопроводах двуокись хлора может быть получена либо методом Качалова А. Н., Быковой И. Г., Чащина В.И., либо обработкой хлорита натрия активным хлором [23, раздел 2].

На основании проведенных исследований предложены следующие принципиальные технологические схемы применения двуокиси хлора на водопроводах.

По первой схеме предусмотрена обработка воды двуокисью хлора, получаемой восстановлением хлората натрия сернистым ангидридом, метанолом или древесными опилками.

Раствор, содержащий около 5 % двуокиси хлора, через дозатор поступает в водоструйный насос, где соответственно разбавляется водой и направляется затем к месту смешения со всей массой обрабатываемой воды, то есть в смесители или резервуар чистой воды.

По второй схеме обработку воды проводится двуокисью хлора, получаемой в процессе взаимодействия

активного хлора с растворенным в воде хлоритом натрия. Технология этого процесса заключается в следующем.

Безводный хлорит натрия растворяют в затворном баке. Полученный раствор с содержанием NaClO_2 около 3-5% подается затем в расходный бак, из которого попадает через дозатор в смеситель, куда одновременно поступает хлорная вода, образуемая в хлораторе. В смесителе почти мгновенно в результате взаимодействия активного хлора и хлорита натрия образуется двуокись хлора, раствор которой подается затем для смешения со всей массой обрабатываемой воды в смесители или резервуар чистой воды.

Принципиальная схема применения двуокиси хлора для обеззараживания воды на малом водопроводе предусматривает автоматическое дозирование раствора двуокиси хлора в зависимости от подачи на обработку исходной воды.

Из поверхностного водоисточника насосом первого подъема вода подается в водоструйный насос, куда подсасывается также раствор двуокиси хлора из расходного бака. После интенсивного смешения из водоструйного насоса вода поступает далее в резервуар чистой воды, а затем в сеть.

Дозирование раствора двуокиси хлора осуществляется с помощью мерника, воздушного и дозирующего кранов. Заполнение бака раствором двуокиси хлора регулируется уровнем этого раствора. При заполнении бака указатель уровня замыкает электрическую цепь, которая передает сигнал соответствующему насосу для прекращения подачи раствора. Наоборот, при полном расходе раствора аналогичным сигналом уровня жидкости бак снова наполняется раствором.

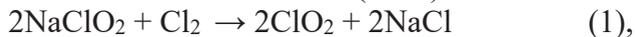
Таким же путем происходит автоматическая подача исходной воды из первого подъема на водоструйный насос. В данном случае включение и выключение насоса первого подъема происходит с помощью сигнала уровня жидкости, который имеет резервуар чистой воды.

Приведенные схемы были проверены на укрупненных лабораторных установках и дали положительные результаты.

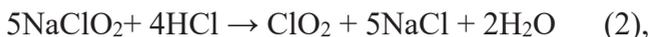
В работе [4] (1962 г.) упоминается способ получения двуокиси хлора из смеси сухих веществ: бертолетовой соли (KClO_3), щавелевой кислоты ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) и гипса (CaSO_4), предложенный в 1937 г. в Советском Союзе И. Г. Фридом. Нелишним будет напомнить, что в то время двуокись хлора являлась действующим началом препарата, предложенного для обеззараживания индивидуальных запасов воды - неопантоцида. При использовании этого препарата двуокись хлора получали при взаимодействии хлористокислого кальция и пироксернокислого натрия, входящих в состав неопантоцида, в присутствии хлорного железа как катализатора.

В обзоре, посвященном водоснабжению в США [5] (1963 г.), констатируется, что диоксид хлора получают непосредственно на водопроводах действием хлорной воды на раствор хлорита натрия. Весовое соотношение хлорита натрия и хлор-газа составляет 3:1. Концентрация раствора хлорита – 2-20%, хлорной воды – 0,5-1 г/л. Время контакта растворов до введения в воду обычно 5 мин., доза диоксида хлора колеблется от 0,5 до 1 мг/л.

В монографии, посвященной очистке природных вод [6] (1971), отмечено, что двуокись хлора готовится на месте использования путем барботирования хлора через подкисленный раствор хлорита натрия NaClO_2 или кальция $\text{Ca}(\text{ClO}_2)_2$:



либо воздействием на хлорит натрия соляной кислоты:



либо введением при нагревании в подкисленный серной кислотой раствор хлората натрия или бертолетовой соли восстановителей (метанола, угольной пыли).

При барботировании хлором в высоких деревянных баках подкисленного до $\text{pH}=2,0-3,5$ раствора хлорита натрия или кальция получается раствор двуокиси хлора с содержанием ClO_2 в пересчете на Cl_2 , равным 250-500 г/м³. Из 1 кг хлорита натрия и 400 г газообразного хлора образуется около 750 г двуокиси хлора в виде нестойкого водного раствора. Стабилизация этого раствора, делающая возможным длительное его хранение, достигается введением в раствор карбоната перекиси натрия. При насыщении раствора карбоната перекисью натрия получают раствор 5 %-ной концентрации по ClO_2 .

В монографии [7] упоминается, что диоксид хлора получают непосредственно на водопроводных станциях в результате взаимодействия хлорита натрия с хлором, разбавленной соляной кислотой или с озоном.

В известной монографии [2, раздел 2] (1991 г.) дана следующая характеристика способов получения диоксида хлора:

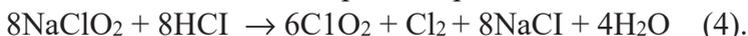
1. При взаимодействии хлорита натрия с хлором:



По реакции массовое соотношение NaClO_2 и Cl_2 должно составлять 1:3. При соблюдении этого отношения выход ClO_2 достигает 60-70 %. Для повышения выхода ClO_2 необходимо увеличить количество хлора в смеси так, чтобы массовое отношение хлора к хлориту составляло 1:1. При таком избытке хлора выход ClO_2 возрастает до 95 %. Избыток хлора необходим для достижения оптимального pH , при котором происходит наиболее

полное разложение хлорита. Неразложившейся хлорит придает воде неблагоприятные органолептические свойства.

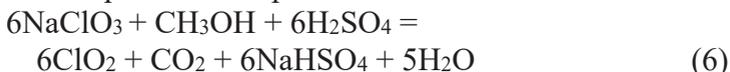
2. При взаимодействии хлорита натрия с соляной кислотой. Характер реакции зависит от концентрации кислоты. Применение концентрированной кислоты позволяет получить в качестве продукта реакции свободную хлоритную кислоту, которая тотчас же разлагается на диоксид хлора и хлор:



В случае применения разбавленной соляной кислоты разложение происходит по уравнению



3. Восстановлением хлоратов натрия или калия метанолом, щавелевой кислотой либо древесными опилками в сернокислой среде:



4. При взаимодействии хлорита натрия с озоном:



Из всех перечисленных методов синтеза диоксида хлора хлорирование водного раствора хлорита натрия – наиболее удобный в технологическом отношении. Однако этот метод пригоден лишь при наличии дешевого хлорита натрия.

Некоторый интерес представляет образование диоксида хлора при восстановлении соляной кислотой хлорита натрия, получаемого электролизом поваренной соли при температуре 60 °С.

Согласно работе авторов [8], ClO_2 можно получать окислением соединений хлора с меньшей валентностью

(хлора, гипохлоритов, хлоритов) или восстановлением соединений хлора с большей валентностью (хлоратов и перхлоратов). На практике нашли применение оба способа. Предпринимались попытки разработать электрохимический способ получения ClO_2 . Технический ClO_2 , содержащий примеси хлора и диоксида серы, производят непосредственно на предприятиях и используют на месте при отбеливании целлюлозы в виде водного раствора концентрацией 5 г/л. Его производство основано на восстановлении хлората натрия в кислой среде (солянокислой или сернокислой) хлоридами или диоксидом серы.

По мнению авторов [8], указанные способы получения диоксида хлора отличаются относительной сложностью аппаратного оформления технологической схемы и систем блокировок, требуют значительных производственных площадей и квалифицированной эксплуатации, что делает нерациональным их реализацию на водопроводных станциях или станциях водоочистки и водораспределения.

Авторы считают, что задача развития производства хлорита натрия в виде раствора или в безводной форме технически легко осуществима, поскольку на крупных предприятиях целлюлозно-бумажной промышленности хорошо освоена технология получения технического диоксида хлора.

Хлорит натрия, являющийся безопасным "концентратом" диоксида хлора, получают из технического диоксида хлора путем химической очистки газа от сопутствующих технологических примесей или минуя ее в зависимости от целей дальнейшего применения и последующего химического концентрирования в безопасный водный щелочной препарат с использованием

гидроксида щелочного металла, например, натрия, и восстановителя, например, перекиси водорода.

Для дальнейшего превращения на станциях водоочистки и водоподготовки водного раствора хлорита натрия или обезвоженного продукта в газ или водный раствор газа (диоксида хлора) необходимы специальные установки.

В установках реализуется один из двух возможных освоенных на практике способов окисления хлорита натрия: хлором (хлоритно - хлорный способ) или соляной кислотой (хлоритно - хлоридный способ).

Разработанная авторами технологическая схема получения диоксида хлора на основе препаратов "Хлорокс-ПВ" и "Хлорокс-СВ" позволяет производить эффективную очистку питьевой воды и промышленных вод. Технология может быть реализована с использованием резерва мощности и площадей действующих производств технического диоксида хлора.

В обзоре литературы [9] о способах получения диоксида хлора в оборудовании различных фирм (из хлорита натрия, из хлората натрия и др.), перспективах применения отечественных модификаций хлорита натрия (Хлорокс-ПВ, Хлорокс-СВ) автор заключает: хлоритный метод получения чистого газа диоксида хлора хорошо изучен в производственных условиях многих водоочистных станций мира. Качество питьевой воды, подготовленной с применением чистого диоксида хлора, соответствует высокому мировому уровню.

В другой работе [10] предложена разработка технологии получения диоксида хлора из хлората натрия. Процесс основывается на окислительно - восстановительном взаимодействии хлората и хлорида натрия в кислой среде. Установлены оптимальные условия процесса (концентрация, соотношение реагентов,

температура, скорости подачи реагентов). Разработана модульная установка для испытаний непосредственно на водоочистной станции производительностью до 20 г диоксида хлора/час, работающая в автоматическом режиме, с применением систем блокировок, предотвращающих возможность возникновения аварийных ситуаций.

Испытания диоксида хлора для постдезинфекции воды в г. Виартон (Онтарио, Канада) [11] продемонстрировало высокую технологичность, эффективность и надежность генераторов диоксида хлора ERCO R101, которые обеспечивают получение диоксида хлора высокого качества для дезинфекции воды.

Согласно разработкам известного специалиста в сфере проектирования генераторов диоксида хлора W.J. Masschelein (Бельгия), который делится опытом производства диоксида хлора в Брюсселе [12], улучшенные проекты реакторов увеличили выход диоксида хлора от 65-80 % до 95 % теоретического выхода.

В работе [13] рассмотрено оборудование системы BelloZon для обеззараживания воды диоксидом хлора. Реагент получают в виде 2 %-ного раствора непосредственно перед дозировкой в обрабатываемую воду путем смешивания растворов соляной кислоты и хлорита натрия. Подача растворов осуществляется мембранными насосами. Выпускаются приборы марок CD и CDO производительностью по диоксиду хлора 300 – 1500 и до 4000 г/ч соответственно.

Более подробное описание конструкции и принципа действия установки “BelloZon” для получения диоксида хлора содержится в статье другого автора [14]. Установка состоит из двух накопительных емкостей для хранения 9 %-ного водного раствора HCl, 7,5 %-ного

водного раствора NaClO_2 , дозирочных насосов, реактора, блока электронного управления, анализатора концентрации ClO_2 и системы коммуникаций с магнитными регулирующими вентилями. Из накопительных емкостей растворы HCl и NaClO_2 подаются в реактор, где происходит выделение свободного ClO_2 при стехиометрическом соотношении $\sim 0,8 \text{ M ClO}_2$ на 1 M NaClO_2 . Установки выпускаются производительностью от 33 до 500 г ClO_2 в час. Показаны преимущества применения установки для обработки питьевых и сточных вод.

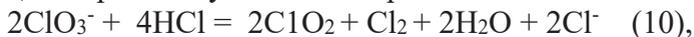
В другой работе [15] описано, что для обработки воды диоксидом хлора используют как концентрированные (24,5 % раствор NaClO_2 и 32 % раствор HCl), так и разбавленные (7,5% раствор NaClO и 9% раствор HCl).

Фирма «Degussa» сообщает о получении диоксида хлора путем электролиза раствора NaCl [16].

Различные конструктивные особенности оборудования по генерированию и дозированию диоксида хлора представлены в некоторых других публикациях [17-21].

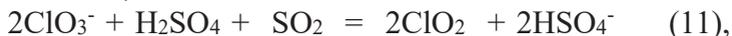
Анализ существующих современных технологий производства диоксида хлора [22] позволяет заключить следующее. Почти все типы генераторов вырабатывают 2 %-ный раствор диоксида хлора, который подается непосредственно в подготовленную для обеззараживания воду. К наиболее распространенным методам промышленного получения диоксида хлора относятся окисление хлоритов или восстановления хлоратов.

Основные реакции процесса получения диоксида хлора, который получают из хлоратов



что ведет к формированию ClO_2 и Cl_2 в молярном

отношении 2:1, и



что сопровождается следующей побочной реакцией с формированием хлора



Синтез диоксида хлора из хлоратов применяется для производства большого количества этого вещества (≥ 1 т/сутки). Этот способ требует достаточно сложного оборудования, возможны проблемы с качеством водного раствора, который может содержать примеси хлоратов, хлоритов и свободного хлора.

Процесс производства диоксида хлора из хлоритов - приоритетный в области водообработки. Диоксид хлора может быть получен при взаимодействии хлоритов с хлором или с сильной кислотой. При синтезе диоксида хлора из хлорита натрия и хлора применяют два процесса: хлор используется как водный раствор хлорноватистой кислоты или в молекулярной газовой форме. Первые системы для производства диоксида хлора состояли из дозирования раствора хлорита натрия в водный раствор хлора



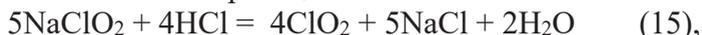
Этой реакцией получали раствор ClO_2 с соответствующим выходом, однако с 200-300 % избытком хлора, относительно стехиометрии предыдущей реакции. Как следствие, полученный раствор диоксида содержал повышенные количества хлора. Появление HClO при растворении хлора в воде оказывает содействие протеканию побочной реакции с образованием хлоратов



При взаимодействии концентрированных растворов хлорита натрия с газообразным хлором под вакуумом раствор диоксида хлора содержит остаточный хлор < 5 % от полученного диоксида хлора, но контроль за

реакцией очень затруднен. Процесс хлорит/хлор, с одной стороны, дает высокие выходы диоксида хлора и низкие концентрации остаточного хлора, с другой - представляет серьезные осложнения по использованию газообразного хлора, значительно повышает риск опасности эксплуатации сложной системы.

Синтез диоксида хлора из хлорита натрия и соляной кислоты по реакции



уже упоминавшейся выше, наиболее часто используется в области водообработки в связи с надежностью и доступностью необходимого оборудования. Этот метод отвечает требованиям к качеству полученного раствора, подлежит автоматизации, контролю, безопасен в эксплуатации. Для получения высоких выходов диоксида хлора применяют 300 % избыток соляной кислоты по сравнению со стехиометрическими количествами; рН реакционной среды должна иметь значение < 0,5.

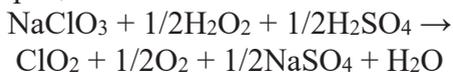
Растворы диоксида хлора, которые используются в водоподготовке, могут содержать хлор, хлораты и хлориды. При соответствующих эксплуатационных режимах можно приготовить растворы диоксида хлора без хлора, с незначительными количествами (<5 %) хлоратов.

Компания Eka Chemicals (подразделение Akzo Nobel) разработчик и владелец запатентованной технологии Purate® получения диоксида хлора и самый крупный производитель реагентов для его получения.

Диоксид хлора образуется в результате восстановления хлората натрия перекисью водорода в кислой среде. Процесс легко реализуется при использовании раствора Purate® компании Eka и серной кислоты следующих концентраций: 78 %, 93 %, 98 %. Раствор Purate® представляет собой смесь, состоящую из

следующих основных компонентов: 40% хлората натрия, 7-8% перекиси водорода.

Метод основан на следующем запатентованном химическом процессе:



Данная реакция проходит с эффективностью 95%.

Как видно из уравнения реакции, это безхлорная технология. Для реализации данной технологии разработан оригинальный генератор SVP с управляемым микропроцессором, который просто монтируется, легкий в использовании, технологически пластичный. Генератор может принять 4 - 20 сигналов из отдаленного источника, такого как расходомер, что позволяет автоматически поддерживать желаемые концентрации диоксида хлора в системе. SVP-генераторы доступны в широком спектре типоразмеров, включая модели для производства 1-4, 2-8, 4-35 и 30-100 фунтов/час диоксида хлора. SVP-генератор включает все средства управления, насосы и контрольное оборудование. Несколько различных моделей генератора производят от 12 до 2 400 фунтов в день диоксида хлора. Технология Purate® в настоящее время успешно применяется в целлюлозно-бумажной промышленности, очистке питьевой воды, рециркуляционных системах охлаждающей воды, заводах пищевой промышленности, очистке сточных вод. Процесс Purate® одобрен EPA и особенно хорошо подходит для использования на муниципальных заводах по производству питьевой воды. Эти предприятия в настоящее время сталкиваются с эксплуатационными и технологическими проблемами при использовании хлора. Например, диоксид хлора-Purate® не будет реагировать с фоновой органикой с формированием ТГМ и ГУК. По этой технологии диоксид хлора окисляет органические предшественники ТГМ и ГУК, существенно

снижая их концентрации даже тогда, когда хлор используется для заключительной дезинфекции. Кроме того, технология Purate® не использует хлорит натрия или хлор как предшественники реакции, что предотвращает внесение непрореагировавшего хлора в очищенную воду. По сравнению с традиционными методами получения диоксида хлора, основанными на использовании хлорита, данная технология экономически более выгодна: из 4,2 фунта реагентов Purate® производится 1,0 фунта диоксида хлора, тогда как при хлоритной технологии 6,0 фунтов. Эксплуатационные затраты здесь на 30-50 % меньше, чем в системе хлорита. Исследования также показали, что произведенный газообразный диоксид хлора по программе Purate® на 10-15% более эффективен как дезинфектант и производит меньше нежелательных побочных продуктов, проще контролируем по сравнению с хлоритным методом. Программа Purate® идеально подходит для предприятий с ежедневным расходом диоксида хлора от 0,5 до 100 фунтов в час (6 - 2 400 фунтов в день).

Таким образом, преимущества использования Purate® состоят в следующем:

- 2-х компонентная система подачи реагентов.
- Безопасность, надежность, простота в использовании.
- Низкие затраты.
- Высокая эффективность.
- Производительность до 5000 кг ClO₂ в день.
- Не используется и не производится газообразный хлор.

SVP-Pure® генераторы.

Генераторы SVP-Pure® разрабатываются для работы только с сертифицированными реагентами, безопасно и эффективно преобразующимися в диоксид хлора. Каждый генератор разрабатывается под конкретные требования потребителя, однако все они могут быть разделены на три основных серии.

SVP-Pure® AD серия – генераторы классической конструкции. В стандартной комплектации они оборудованы системой упреждающего регулирования с сенсорным дисплеем. Генераторы оснащены функцией полного удаленного контроля состояния системы, скорости подачи реагентов, включения/выключения. В работе используется 78% серная кислота. Производительность: до 2500 кг/день ClO₂.

SVP-Pure® BD серия

Серия SVP-Pure® BD предназначена для небольших промышленных применений, где система упреждающего регулирования не обязательна. Автоблокировка контролируется ПЛК, а регулировка скоростей осуществляется вручную. В конструкцию заложена возможность удаленного включения/выключения. В работе используется 78% серная кислота. Производительность: до 350 кг/день ClO₂.

SVP-Pure® MSA серия

Серия SVP-Pure® MSA – новейшая разработка в линейке SVP-Pure® генераторов. Машина оснащена системой упреждающего регулирования заимствованной от AD-модели и системой разбавления/охлаждения серной кислоты, работающей по принципу «точно вовремя». Это позволяет сократить расходы за счет снижения стоимости и частоты поставок серной кислоты (применима любая концентрация серной кислоты от 78 % до 98 %). Производительность: до 5000 кг/день ClO₂. Использование генераторов SVP-Pure® делает возможным подачу раствора диоксида хлора в несколько точек дозирования и оперативное отслеживание процессов генерирования диоксида хлора и его дозирования в обрабатываемую воду.

Компании Ecochlor, Inc. и Eka Chemicals Inc., разработчики технологии Eka's Purate® ClO₂ (www.purate.com), предложили и запатентовали

применение данной технологии в собственных системах очистки балластных вод, которые специально предназначены для безопасного и экономного устранения водных агрессивных разновидностей. Система очистки балластных вод Esochlor™ была запатентована в США, другие патенты находятся на рассмотрении в США и других странах. Системы Esochlor™ предоставляют судостроительной промышленности экологически приемлемую систему эффективной очистки в соответствии со всеми введенными в действие и предложенными стандартами и инструкциями. Эксперты Esochlor и команда стратегических партнеров не только разрабатывают полный дизайн и производят системы Esochlor™, но также выполняют их морские конфигурации, военно-морскую архитектуру, программы химической обработки, судовые и корабельные установки, техническую и регулируемую сертификацию.

Установки по производству диоксида хлора bluEDIS.

Принцип работы.

BlueDIS – это автоматическая установка получения диоксида хлора. Получаемый раствор разбавляется, помещается в бак для хранения, и добавляется в поток воды с помощью дозирующего насоса по мере надобности. Дозирование производится пропорционально объему потока, что обеспечивает необходимую концентрацию диоксида хлора.

Области применения:

- В составе СІР-станций.

Для получения дезинфицирующего раствора и бактерицидной обработки технологического оборудования. Предотвращает образование биопленки в трубопроводах.

- В процессах обеззараживания воды.

В животноводстве, в пивобезалкогольной, молочной, мясоперерабатывающей, кондитерской и др. отраслях промышленности.

- В процессах общей дезинфекции.

Дезинфекция помещений, тары, посуды, инструмента и пр.

Также применяется в составе установок пенной мойки

- В процессах обеззараживания продуктов питания и питьевой воды.

Дезинфекция мясных туш, фруктов и др. продуктов.

Технические данные:

Тип установки	Количество диоксида хлора	Дозируемое количество
blueDIS 18 WZ	18 г/час	9 л/час
blueDIS 18	18 г/час	9 л/час
blueDIS 40	40 г/час	17 л/час
blueDIS 130	130 г/час	дозирование производится с помощью доп. модуля
blueDIS 360	360 г/час	
blueDIS 600	600 г/час	
blueDIS 1200	1200 г/час	

Компания Water Solutions, входящая в VEROX GROUP (Уилмингтон, Делавэр, США), является оптовым дистрибьютором для нового микробицида диоксида хлора VEROX-8 для очистки воды. VEROX-8 - устойчивый водный раствор диоксида хлора, специально предназначенный для контроля микробиологического роста в открытых и закрытых рециркуляционных системах охлаждающей воды, отбеливания на бумажных фабриках,

заводах очистки сточных вод и многих других операциях по очистке воды. VEROX-8 особенно эффективен при высоком органическом загрязнении, наличии в системе постоянной слизи или проблем с биопленками.

VEROX-8 также чрезвычайно полезен в системах, где микробный рост сопровождается загрязнением растительными или минеральными маслами, фенолами или другими органическими соединениями, которые вызывают высокую хлорпоглощаемость. VEROX-8 может также использоваться для устранения запахов при очистке промышленных и муниципальных сточных вод, особенно в операциях по осветлению при размножении микроорганизмов, производящих ненасыщенные жирные кислоты, меркаптаны и сероводород. VEROX-8 также успешно использовался для контроля микробного роста в закрытых рециркуляционных системах охлаждающей воды, загрязненных гликолем или другими органическими материалами.

VEROX-8 выпускается в емкостях на 5, 15, 30, 55 и 275 галлонов, что не исключает переупаковку.

Сегодня на рынке Украины внедряются таблетированные препараты диоксида хлора «Твиноксид» и «Дутрион» (Голландия) и Жавилар Окси (Китай). В лаборатории гигиены и экологии воды ГП Укр НИИ медицины транспорта МЗ Украины проведена комплексная экспертиза препарата Жавилар Окси. Показана его эффективность при обеззараживании воды и сточных вод, а также дезинфекции поверхностей и резервуаров в тех же дозах, которые традиционно применяются при получении диоксида хлора в генераторах.

Известны рецептуры порошкового и таблетированных препаратов диоксида хлора.

PowerOxide, «Ossorno», Канада.

Компонент А: Sodium Chlorite, Sodium Chlorate, Sodium Hydroxide.

Компонент В: Potassium Peroxymonosulfate, Potassium Hydrogen Sulfate, Potassium Sulfate, Sodium Hydrogen Sulfate, Sodium Sulfate.

Жавилар Окси, «Пекинская научно-технологическая компания Хуалун Син Юй Лтд», КНР. Натрия хлорит – 14 %, магния сульфат – 40 %, натрия бикарбонат – 2 %.

ДУТРИОН, Дука Продакшн Лтд. Нидерланды. Бисульфат натрия, хлорит натрия.

Учитывая острую необходимость обеззараживания воды в локальных объектах и проведения дезинфекции поверхностей различной конфигурации и назначения, представляется необходимой разработка собственной отечественной рецептуры сухого препарата диоксида хлора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Флис И.Е. О некоторых свойствах и способах получения двуокиси хлора и хлоритов в связи с их практическим применением. *Журнал прикладной химии*. 1956. 29(5). С. 633-645.
2. Чернышев А.С., Штуцер В.В., Семенова П.Г. Хлориты, их получение, применение и свойства. *Успехи химии*. 1956. 25(1). С. 90-104.
3. Кульский Л.А., Шевченко М.А., Калинийчук Л.М. Методы улучшения запаха и вкуса питьевой воды. М. 1961. 99 с.
4. Черкинский С.Н., Трахтман Н.Н. Обеззараживание питьевой воды. М.: Медгиз, 1962. 276 с.

5. Фальковская Л.Н. Водоснабжение в США (обзор) // Водоснабжение. Научные труды. АКХ им. К.Д. Памфилова. М., Л. 1963. С. 158-165.
6. Клячко В.А., Апельцин И.Э. Очистка природных вод. Изд-во литературы по строительству. М. 1971. 582с.
7. Кульский Л.А., Строкач П.П. Технология очистки природных вод. Киев: Вища школа. 1986. 367 с.
8. Корженяк И.Г., Ромашин О.П. Получение диоксида хлора для обеззараживания и очистки питьевых и сточных вод. *Хим. пром.* 1994. № 11. С.28-33.
9. Корженяк И.Г. Сравнительная оценка технологий получения диоксида хлора. *Вод. и сан. техн.* 2000. № 10. С.5-7.
10. Получение диоксида хлора – перспективного реагента для обеззараживания воды. Е.С. Лецких и др. Тез. докл. IV Междунар. конгресса “Вода: экология и технология” (ЭКВАТЭК-2000). М.: Сибико Инт. 2000. С. 372-373.
11. Robert A., Bryan K., Georges R. Chlorine dioxide trial as a post disinfectant in Wiarnton, Ontario. Proc. Fourth Intern. Symp. on Chloride Dioxide. AWWA. 2001. P.1021-1025.
12. Masschelein W.J. Experience With Chlorine Dioxide in Brussels: Generation of Chlorine Dioxide. *JAWWA.* 1984. V. 76(1). P. 70-76.
13. Rekillke H. J. Brauchwasser in Trinkwasserqualität. *Ernährungsindustrie.* 1986. № 10. S.18-21.
14. Lauer L. Wasserautbereitung ist vor allem Anlagentechnik. *Ind.-Anz.* 1985. 107(96). 26-28.
15. Zimmer G. Wasseraufbereitung mittels Chlordioxid. *Dtsch. Milchwirt.* 1994. 45(11). 500-501.
16. Christ D., Roeske W. Chlordioxid für die Wasseraufbereitung-Herstellung, Dosierung und Messung //

- BBR: Brunnenbau, Bau Wasserwerken, Rohrleitungsbau.* 1985. 36(12).457-460.
17. Advantages of chlorine dioxide for water. *Filtr. and Separ.* 1990. V. 27(6). C. 386.
 18. Christ D., Roeske W. Chlordioxid für die Wasseraufbereitung-Chlorit/Salzsäure-Verfahren. *BBR: Brunnenbau, Bau Wasserwerken, Rohrleitungsbau.* 1987. 38(11). 414-417.
 19. Chlordioxid-Sinnvolle Alternative zu Chlor. *Chem.-Anlag. Verfahren.* 1987. 20(8). S. 75.
 20. Nissing W., Horsgen B. Erfahrungen mit Chlordioxid als Desinfektionsmittel. *GWF. Wasser/Abwasser.* 1987. 128(1). 10-14.
 21. Schrott J. Einsatz von Chlordioxid-Anlagen zur Trinkwasserdesinfektion. *Energ. Wasser Prax.* 1999. 50(11). 428-433.
 22. Chlorine dioxide. Monograph. Industrie Chimiche Caffaro. 1997. 92 p.

РАЗДЕЛ 4

ПРИМЕНЕНИЕ ДИОКСИДА ХЛОРА В ТЕХНОЛОГИЯХ ВОДОПОДГОТОВКИ

4.1 Общая характеристика применения диоксида хлора в технологиях водоподготовки

В настоящее время накоплен определенный опыт по обработке воды диоксидом хлора на различных стадиях технологического процесса. Диоксид хлора используют в технологии подготовки питьевой воды как на стадии предокисления, так и на стадии постобеззараживания. По сравнению с хлором для диоксида хлора характерны более низкие дозы и более высокая скорость взаимодействия с компонентами воды (0,1-2,0 мг/л и 0,5 часа контакта для конечного обеззараживания) [13, раздел 2]. Эффективными бактерицидными концентрациями для постобеззараживания являются 0,2-0,4 мг/л, при которых остаточные концентрации хлоритов являются безопасными [22, раздел 3]. В этих же концентрациях диоксид хлора предотвращает возникновение неприятных запахов и привкусов в воде. Низкие дозы его достаточно эффективны и сохраняют бактериостатическое действие продолжительное время, что очень важно при использовании диоксида хлора в системах водораспределения большой протяженности. Благодаря высоким бактерицидным свойствам и стабильности диоксид хлора может применяться для предупреждения развития микроорганизмов в распределительных сетях в отличие от озона [3, введение; 39, раздел 2]. На стадии постдезинфекции диоксид хлора проявляет двойное действие: бактерицидное и вирулицидное в форме диоксида хлора; бактериостатическое и слабое бактерицидное в форме хлорит-иона. Как бактерицидный

агент, диоксид хлора может оставаться активным в воде на протяжении по крайней мере 48 часов, то есть обладает пролонгирующим эффектом [9, введение].

Для предохранения природной воды (улучшения процесса коагуляции, удаления железа и марганца, предотвращения роста водорослей, деструкции некоторых токсических органических соединений, др.) применяют дозы диоксида хлора 1,8-2,0 мг/л (до 5 мг/л) [9, введение; 20, раздел 2], что не приводит к образованию в питьевой воде ТГМ и других хлорорганических соединений.

Для снижения концентрации органических загрязнителей необходимы дозы диоксида хлора 0,5-2,0 мг/л с временем контакта от 15 до 30 мин. в зависимости от характеристики воды [9, введение; 20, раздел 2]. Эффективность альгацидного действия проявляется при дозах диоксида хлора 0,5-1 мг/л.

История обобщающих публикаций по применению диоксида хлора в технологиях водоподготовки достаточно показательна. Так, в первом послевоенном учебнике [1] по коммунальной гигиене со ссылкой на цитируемые нами работы Н.Н.Трахтман [1, 2, раздел 1] отмечается возможность использования для дезинфекции воды двуокиси хлора, обладающей среди соединений хлора наибольшей бактерицидностью.

В руководстве по гигиене водоснабжения (1975) [2] констатируется применение двуокиси хлора на 150 водоочистных станциях США для предупреждения и борьбы с хлорфенольными и другими запахами; в отдельных случаях для целей окисления железа, марганца. Отмечено преимущество двуокиси хлора перед обычным хлорированием и для предупреждения появления хлорфенольных запахов при загрязнении воды бензином, меркаптаном и др.

Автор упоминает об исследованиях, касающиеся выявления химизма процесса при поступлении двуокиси хлора в воду [3], результаты которых показали, что при рН 6,0-8,0 двуокись хлора в воде образует хлористую кислоту HClO_2 , являющуюся сильным окислителем. В присутствии органических веществ хлористая кислота восстанавливается с образованием хлорита и хлорида.

Опыт использования двуокиси хлора свидетельствует о том, что имеется полная возможность наряду с получением бактерицидного эффекта предупредить появление привкусов и запахов, обычно возникающих при хлорировании воды, содержащей фенолы, или уничтожить имеющиеся специфические запахи воды.

В монографии, посвященной технологиям очистки природных вод [6, раздел 3], констатировано, что бактерицидность двуокиси хлора при $\text{pH} = 7$ практически не отличается от бактерицидности хлора. При $\text{pH} > 7,5$ двуокись хлора имеет более высокую бактерицидность, чем хлор. Особенно эффективна двуокись хлора при обеззараживании вод с высоким содержанием органических веществ и аммонийных солей. Поэтому она применяется для обеззараживания бытовых сточных вод после их биологической очистки.

Авторы считают, что в связи с высокой стоимостью двуокиси хлора целесообразно ее совместное применение с хлором; при этом хлор необходимо вводить в воду на насосной станции или перед отстойниками в дозе, равной хлорпоглощаемости воды, а двуокись хлора - в осветленную воду в дозе 0,5-1 мг/л для глубокого обеззараживания воды, а также для снижения привкусов, запахов и цветности воды.

В работе [4] отмечено, что для достижения равного эффекта в улучшении вкуса и запаха воды, загрязненной

одноатомными фенолами, двуокиси хлора требуется в 8-10 раз меньше, чем хлора. Одной из причин этого, по-видимому, является способность двуокиси хлора избирательно реагировать с органическими примесями воды.

В монографиях Л.А.Кульского [2, раздел 2; 7, раздел 3; 5] двуокись хлора характеризуется как средство, которое обладает рядом преимуществ по сравнению с хлором: более высоким дезодорирующим и бактерицидным действием; наличие аммиака в воде не влияет на окислительные свойства двуокиси хлора; при обработке воды, содержащей фенолы, не появляются хлорфенольные запахи, так как фенол практически полностью окисляется двуокисью хлора до хинона и малеиновой кислоты, в малых концентрациях не имеющих запаха и вкуса.

В технических записках по проблемам воды (Дегремон) [6] диоксид хлора характеризуется как высокоэффективный окислитель с сильными дезодорирующими и отбеливающими свойствами. Его действие на патогенные микроорганизмы, по крайней мере, равно действию хлора. Этот дезинфектант целесообразно использовать вместо хлора в том случае, когда обрабатываемая вода содержит следы фенола, который, соединяясь с хлором, придает воде неприятный хлорфенольный запах. Диоксид хлора быстро окисляет соли железа (II), превращая их в нерастворимый гидроксид железа (III). Подобным образом он осаждает соли марганца в виде его диоксида при условии избыточной концентрации диоксида хлора, которая зависит от значения рН. Таким образом, применение диоксида хлора на стадии предварительного хлорирования позволяет удалить из воды эти металлы.

В работе [12, раздел 2], посвященной

преимуществам и недостаткам химического окисления и дезинфекции озоном и диоксидом хлора последний рассматривается как адекватная альтернатива хлорированию.

В Руководстве по контролю качества питьевой воды [7] двуокись хлора названа сильным окислителем, который добавляют в воду для обеззараживания и контроля вкуса и запаха. Она быстро разлагается на хлорит-, хлорид- и хлорат-ионы.

Ряд руководств, посвященных хлорированию и дезинфекции в целом [9, раздел 2; 8-10], уделяют диоксиду хлору как альтернативному хлору дезинфектанту пристальное внимание.

В обзоре литературы и некоторых материалов собственных исследований [11] сделано заключение о перспективности применения диоксида хлора как на больших предприятиях водоподготовки, так и в процессе подготовки воды для жителей небольших населенных пунктов. Химические свойства диоксида хлора позволяют использовать его как на стадии преокисления воды из источника, так и на финальных стадиях обеззараживания питьевой воды.

Стоимость дезинфекции с использованием диоксида хлора вполне сопоставима со стоимостью применения других методов обеззараживания воды, однако безусловными преимуществами диоксида хлора является отсутствие способности к инициации образования тригалометанов и высокая активность в отношении многочисленных бактерий, вирусов и простейших, вызывающих кишечные заболевания. Применение диоксида хлора не требует какого-либо специального обучения, генераторы для получения диоксида хлора многочисленны и доступны, а технология его использования в водоподготовке хорошо отработана, что

сделало этот метод доступным и широко применяемым в Европе.

Согласно [12] с 1989 г. в Японии начаты дополнительные исследования эффективности различных методов дезинфекции воды (диоксида хлора, озона, хлораминов, свободного хлора и УФ-излучения) на предприятиях водообработки. Внедрение такой масштабной программы обусловлено необходимостью пересмотра представлений об оценке риска для здоровья средств, применяемых для дезинфекции воды, а также их побочных продуктов. Исследования проводят на специально построенном экспериментальном заводе и функционирующих предприятиях водообработки.

Диоксид хлора рассматривается как перспективное средство обработки воды для питьевых нужд в различных странах: Германии [19, раздел 3; 13, 14], Венгрии [15], Швейцарии [16, 17], Нидерландах [18], Польше [19].

В обстоятельном обзоре французских авторов [20] констатировано, что диоксид хлора среди применяемых в настоящее время в питьевой водоподготовке реагентов-окислителей находит все большее применение. Авторы относят к достоинствам диоксида хлора стабильность в воде и отсутствие диссоциации при нейтральных значениях pH, а также высокую окислительную способность практически в любых условиях. Диоксид хлора легко получают на месте применения реакцией хлора (соляной кислоты) с хлоритом натрия. Диоксид хлора обладает высокими бактерицидными свойствами, благодаря чему его применение наиболее эффективно на стадии обеззараживания с целью ингибирования биологической активности в распределительной сети. С помощью хлорит-ионов удается обеспечивать окисление ионов двухвалентных железа и марганца с выделением соответствующих гидроксида и диоксида этих металлов с

теоретическим расходом хлорита 1,2 и 2,45 мг/мг соответственно. С помощью хлоритов удается окислять некоторые галогенопроизводные, например, иодиды, а также нитриты и некоторые органические вещества (третичные и вторичные амины, серосодержащие соединения, активные ароматические циклические соединения). Наконец, применение диоксида хлора не приводит к образованию токсичных хлорорганических веществ, например, ТГМ, и даже способствует окислению соединений, являющихся предшественниками последних. Практическое применение диоксида хлора целесообразно для следующих целей: улучшение органолептических характеристик (вкус и запах) воды, извлечение железа и марганца, окисление органических веществ без образования тригалогенметанов. Главным недостатком применения диоксида хлора является образование хлоритов и небольших количеств хлоратов, что может быть устранено адсорбцией на активных углях. Сделан вывод о перспективности применения диоксида хлора в технологии подготовки питьевой воды.

В сообщении Комитета AWWA, посвященном дезинфекции больших и средних систем водоснабжения, обслуживающих 10000 или больше населения, отмечено увеличение использования альтернативных форм хлора, в частности диоксида хлора [21].

В монографии, характеризующей водоснабжение больших городов зарубежных стран, отмечено, что для обеззараживания фильтрата используют, главным образом, двуокись хлора, приготовляемую на месте [22].

В последние годы опубликован ряд отечественных обзоров литературы [22, раздел 2; 23-26], посвященных общим и частным вопросам применения диоксида хлора, среди которых представляется целесообразным выделить

работу о гигиенических аспектах применения диоксида хлора в питьевом водоснабжении [3, введение].

В заключение этого краткого обобщающего раздела представляется необходимым сослаться на весьма интересную работу американских авторов, посвященную определению потребности в дезинфекции [27]. Интеграция дезинфекции в структуру проекта - новый подход для определения потребности в соответствующем оборудовании для дезинфекции воды, используемый US EPA.

Потенциальные предпочтения отдаются более низким дозировкам дезинфицирующих средств, уменьшению их затрат и, как следствие, уменьшенному образованию побочных продуктов дезинфекции. Выполнимость такого подхода представлена в поддержанном AWWA проекте, завершенном в 1998 году. Удобная для пользователя модель была положена в основу оригинальной концепции проекта, которая позволяет обслуживающему персоналу, консультантам и операторам определять специфичные потребности в дезинфекции. Модель имеет четыре компонента или модуля: гидравлические характеристики; изменение потребности в дезинфицирующем средстве; кинетику инактивации микроорганизмов и формирование побочных продуктов дезинфекции. Реализация проекта в штате Колорадо позволила существенно (на 15 %) сократить вводимые дозы диоксида хлора. Дополнительные исследования показали, что внедрение данной модели создает необходимые условия для уменьшения дозы дезинфицирующего средства на 8-35 % с соответствующим сокращением образования побочных продуктов дезинфекции.

В программной статье, посвященной настоящему и будущему дезинфекции, опубликованной еще в 1974 году,

то есть на заре «эры тригалометанов», ведущий специалист по данной проблеме США, председатель комитета дезинфекции AWWA Клиффорд Вайт [28] предлагает следующие аспекты дезинфекции как пути обеспечения полностью приемлемой воды для питья:

- Важность проблемы контаминации питьевой воды вирусами и поиска адекватного вирулицидного агента.
- Важность колиформных бактерий как санитарно-показательных микроорганизмов.
- Необходимость устранения нежелательных вкусов и запахов.

С точки зрения автора, решение проблем дезинфекции воды лежит в плоскости дифференцированного комплексного подхода в каждом конкретном случае, что гипотетически можно постулировать следующим образом:

1. При современном уровне знаний нет оснований говорить о том, что существует одно дезинфицирующее средство, способное полностью очистить воду. Например, интенсивно загрязненные поверхностные воды больших рек Западной Европы требуют трех дезинфицирующих средств: (1) прехлорирование в дозе, обеспечивающей реальный свободный остаточный хлор после процесса осаждения; (2) двуокись хлора, добавленная в воду после фильтров; и (3) озон для заключительной дезинфекции и снижения цветности.

2. Применение озона требует дополнительного хлорирования перед подачей воды в систему распределения. В этом плане возможно применение двуокиси хлора как самостоятельно, так и в комбинации с озоном, который реагирует с ней, препятствуя восстановлению до хлорит-иона. Это позволяет максимально контролировать вкус и запах.

3. Необходимо учитывать широкий ряд требований к обработке исходной воды: от хлорирования сверхнизкими дозами до комбинации хлорирования контрольной точки с последующим введением озона или двуокиси хлора.

4. Нет никакой химической панацеи для дезинфекционного процесса, и никакой специфический процесс не заслуживает преимуществ по сравнению с другим процессом. Необходимо использовать преимущества всех доступных видов дезинфекции. Это включают такие наиболее практичные, как: (1) хлор, (2) двуокись хлора, (3) озон, и возможно, (4) бром.

Иллюстрацией такого дифференцированно-комплексного методического подхода к водоочистным технологиям являются результаты исследований по применению диоксида хлора в конкретных технологических схемах водоподготовки, приведенные нами ниже.

4.2 Опыт применения диоксида хлора в технологиях водоподготовки

Первые сообщения о применении диоксида хлора в технологическом процессе подготовки питьевой воды появились за несколько лет до результатов собственно научных исследований об эффективности его действия. Таким образом, практика несколько обогнала науку в констатации и понимании потребности поиска и обоснования использования альтернативных хлору средств обработки воды.

Так, авторы первой публикации [14, раздел 2] (со ссылкой на две более ранние работы) [29, 30] о промышленном использовании диоксида хлора применяли его введение в необработанную воду и в воду после

фильтров. На водопроводной станции Ниагарского водопада двуокись хлора получали при введении раствора хлорита натрия (31 г/л по активному хлору) в выпускную трубу хлоратора. Пройдя через смесительный резервуар, диоксид хлора поступал в воду после скорых фильтров перед резервуаром чистой воды.

Результаты обработки воды диоксидом хлора показали следующие его преимущества:

- Улучшение вкуса и запаха, обусловленных фенолами, морскими водорослями, нефтяными отходами и др.
- Обеспечение строгого соответствия условиям обработки (автоматизация).
- Возможность контроля вкуса и запаха обрабатываемой воды.
- Экономичность.
- Наличие остаточного диоксида хлора в системе распределения как гарантия отсутствия нежелательных запахов.

В СССР диоксид хлора впервые был успешно апробирован на Томском водопроводе с целью устранения хлорфенольного запаха [5, раздел 1].

Опыты были поставлены в тот период года, когда наблюдается значительное увеличение содержания фенола в воде реки Томи. Используемую в опытах воду забирали со станции первого подъема томского водопровода, то есть до момента воздействия на нее химических агентов.

Доза хлора во всех опытах колебалась от 0,7 до 1,5 мг/л при наличии в воде после хлорирования остаточного хлора в пределах 0,2-0,52 мг/л.

Несмотря на то, что содержание фенола в этих опытах превышало установленную предельно допустимую концентрацию и составляло 0,015—0,16 мг/л,

при обработке воды двуокисью хлора в 6 опытах из 7 отмечалось отсутствие хлорфенольного запаха и только в одном опыте определялся слабый запах (1 балл). В параллельных опытах с хлорной известью во всех случаях было установлено наличие хлорфенольного запаха, как правило, усиливавшегося при подогревании. Что касается бактерицидности указанных доз, во всех случаях был получен коли-индекс не более 3, что позволяло судить о достаточности обеззараживания воды в отношении патогенных бактерий кишечной группы.

Полученные данные позволили сделать вывод о целесообразности применения на Томском водопроводе в качестве дезинфицирующего вещества двуокиси хлора, которая, как показали наблюдения, наряду с высоким бактерицидным эффектом, не ухудшает органолептических свойств воды, как это имеет место при применении хлорной извести.

В серии работ рассмотрены некоторые аспекты применения диоксида хлора в технологиях водоподготовки.

Так, в работе [25, раздел 2] изучено взаимодействие двуокиси хлора с различными фенолами, нефтями, нефтепродуктами, аммиаком и гумусовыми веществами.

Установлено следующее:

- по величине удельного поглощения двуокиси хлора при рН 7,3 эти соединения располагаются в ряд: одноатомные фенолы > гумусовые вещества > двух- и трехатомные фенолы > нефтепродукты;
- для одного и того же эффекта в улучшении вкуса и запаха воды, загрязненной одноатомными фенолами, двуокиси хлора требуется значительно меньше, чем активного хлора;
- присутствие аммиака в воде, содержащей фенолы, не требует увеличения расхода двуокиси хлора на

дезодорацию; в случае наличия в воде гумусовых соединений процесс улучшения вкусовых качеств воды протекает при соответственно повышенных дозах двуокиси хлора;

- двуокись хлора неприменима при обработке вод, загрязненных нефтями и нефтепродуктами.

В более поздних работах этих авторов, посвященной той же проблеме, получены сходные результаты [31, 7, 26, раздел 2].

В монографии М.А. Шевченко (1973 год), посвященной физико-химическим аспектам обесцвечивания и дезодорации воды [24, раздел 2], автор резюмирует, что двуокись хлора целесообразно применять только для обработки воды, содержащей фенол. Оптимальная доза двуокиси хлора, необходимая для разложения 1 г фенола, при концентрации его в растворе от 0,5 до 2,6 г/л составляет 1 г.

В монографии [3, раздел 3] анализируются существовавшие в то время (1961 г.) методы улучшения запаха и вкуса питьевой воды.

Констатировано, что двуокись хлора характеризуется высокой окислительной способностью и не образует при введении в воду соединений, усиливающих запах воды, что позволяет устранять привкусы и запахи, обусловленные жизнедеятельностью водорослей и актиномицетов. Авторы ссылаются на успешное применение двуокиси хлора в концентрации 0,25-0,5 мг/л для борьбы с запахом воды, возникающим в результате того, что водозаборная площадь водохранилища была покрыта дубовой порослью.

Также эффективно использование двуокиси хлора для обработки воды, содержащей продукты жизнедеятельности и отмирания зеленых, диатомовых, синезеленых водорослей и *Protozoa*, а также для

обработки воды, содержащей органические вещества, источником которых является производственные сточные воды.

Двуокись хлора вводится в необработанную воду после камер реакции, после отстойников и, наконец, после фильтров.

Применяемая для дезодорации доза двуокиси хлора колеблется в пределах 0,5-0,75 мг/л.

Анализируя данные литературы и собственные наблюдения, авторы приходят к такому выводу: несмотря на более высокое бактерицидное действие двуокиси хлора по сравнению с хлором, ее целесообразно использовать только для дезодорации, осуществляя обеззараживание воды хлором. Объясняется это тем, что в связи с повышенной окислительной способностью двуокиси хлора по сравнению с хлором возрастает ее расход (~ в 2,5 раза) за счет окисления ряда находящихся в воде соединений, что, учитывая высокую стоимость двуокиси хлора, экономически не целесообразно.

Такой вывод вполне объясним, если учесть, что сделан он в 1961 году, то есть до констатации фактов взаимосвязи хлорирования воды и образования хлорорганических соединений и такого повсеместно распространенного в настоящее время явления, как хлоррезистентность.

В работе [32] описан опыт применения диоксида хлора для ликвидации привкуса и запаха в питьевой воде на станции водоподготовки в г. Эдмонтон (Канада). Город имеет 2 станции водоподготовки производительностью 320 000 и 100 000 м³/сутки. Процессы очистки воды на станциях включают: первичное окисление – обеззараживание посредством диоксида хлора; коагулирование сульфатом алюминия и отстаивание; умягчение известкованием; фторирование; вторичное

обеззараживание хлораминами; фильтрование на скорых песчаных фильтрах. Обработка воды сульфатом алюминия иногда дополняется введением полимеров. Порошкообразный активированный уголь (АУ) используется как дополнительное средство для контроля привкуса и запаха. Трехлетние эксперименты с диоксидом хлора позволили значительно снизить интенсивность привкуса и запаха и уменьшить количество жалоб потребителей. Исключение, однако, составляли периоды неполного удаления углеводов (фенолов, нефтепродуктов), поступающих с поверхностными стоками в реку в месте выше по течению водозабора одной из станций водоподготовки. Для изучения возможности ликвидации изложенных выше проблем, возникающих в связи с недостаточной эффективностью порошкообразного АУ по удалению углеводов, отмечена необходимость проведения исследований с фиксированной загрузкой из активированного угля.

Авторы приходят к такому заключению: загрязнители (фенолы, нефтепродукты и жир) ливневой канализации в определенной степени подвергаются окислению диоксидом хлора; применение порошкообразного АУ эффективно в удалении углеводов, но оценка неспособности этих процессов устранить причины полностью, заключается в том, что молекула углеводорода является невосприимчивой к окислению диоксидом хлора в условиях обработки воды, а порошкообразный АУ недостаточно эффективен для полного удаления загрязнителей как источников запаха.

Водопроводная станция г. Виттен (ФРГ) после модернизации имеет максимальную производительность 5000 м³/ч питьевой воды [33]. В качестве исходной используется вода, забираемая из р. Рур, береговой фильтрат реки и грунтовые воды. На стадии

предварительной очистки воды производится коагуляция коллоидных примесей солями алюминия или железа; для отделения образовавшихся хлопьев служит осадительный бак. После отстойника к воде добавляют раствор перманганата калия для окисления соединений марганца, а затем закачивают воду в скважины для инфильтрации. Предочистке подвергают только речную воду, остальные два компонента подают на инфильтрацию без дополнительной обработки. Очищенная инфильтрацией от взвешенных примесей вода подвергается озонированию. Доза озона 0,5 мг/л, при ухудшении качества исходной воды ее увеличивают до 1,5 мг/л. Теоретическое время контакта озono-воздушной смеси и воды ~6 мин. (при максимальной производительности установки). При необходимости после озонирования воду подвергают вторичному коагулированию раствором оксихлорида алюминия. Образовавшиеся хлопья отделяются в отстойниках горизонтального типа. Затем вода поступает на шестисекционный многослойный напорный фильтр, выполненный из железобетона. Скорость фильтрования 10-15 м/ч; при необходимости она может быть уменьшена до 5 м/ч. Очистка фильтра от сорбированных примесей производится обратной промывкой водой при скорости до 25 м/ч. Каждую секцию фильтра промывают отдельно. Применен фильтр прямоточного типа, загрузка из трех слоев (сверху вниз): активированный уголь (фракция 3-5 мм); уголь или полукокс (2,5-3,0 мм); песок кварцевый (0,7- 1,25 мм). Фильтрат собирают в накопительном баке, где дезинфицируют диоксидом хлора. В дозирующем устройстве смешивают растворы хлорита натрия и соляной кислоты, в результате чего получают рабочий раствор реагента с концентрацией диоксида хлора 2,5 г/л. Затем вода поступает в резервуар питьевой воды объемом 3000 м³, на выходе из которого с помощью

раствора едкого натра корректируют значения рН (поддерживается на уровне $\sim 8,0$). Коррекция рН происходит в реакторе, представляющем собой трубопровод длиной 100 м, по которому питьевая вода подается на вход сетевых насосов. Такая технологическая схема позволяет повысить концентрацию кислорода в питьевой воде с 5-8 до 10-11 мг/л, снизить концентрации тригалогенметанов и марганца с 0,02-0,06 до 0,003 и с 6-8 до 0,01-0,02 мг/л соответственно.

В работе [34] при внедрении диоксида хлора получены следующие результаты. В связи с установлением жестких сроков введения в действие нового стандарта на содержание тригалогенметанов в питьевой воде (100 мкг/л), руководству очистной станции в г. Чезапик (шт. Вирджиния (США) было необходимо решить две задачи: 1) в экстренном порядке снизить к установленному сроку (ноябрь 1983) содержание тригалогенметанов, концентрация которых в распределительной сети достигала иногда 600 мкг/л, до нормы; 2) внести коренные изменения в технологию очистки воды с тем, чтобы уровень тригалогенметанов соответствовал требованиям стандарта. Первая задача была решена путем применения диоксида хлора вместо хлора: это позволило снизить концентрацию тригалогенметанов до 20 мкг/л. Для решения второй задачи проводилось технико-экономическое сравнение ряда методов для борьбы с тригалогенметанами. После скрупулезной оценки нескольких методов было принято решение использовать метод отдувки. Предварительные лабораторные исследования показали, что снижение рН обрабатываемой воды с 8,0 до 7,0 позволяет значительно снизить (до 50 %) потенциал образования тригалогенметанов после процесса отдувки. В течение периода, потребовавшегося для опытных исследований, проектирования и строительства

производственных деаэраторов (12-14 месяцев), для борьбы с образованием тригалогенметанов временно использовался диоксид хлора.

С начала 70-х годов в США начинается период широкого внедрения диоксида хлора в технологии водоподготовки.

В этом плане показательна такая работа [35].

Подземная вода из глубоких скважин является источником водоснабжения г. Гамильтон (штат Огайо, США). Вода характеризуется удовлетворительными микробиологическими показателями и практически не содержит загрязнители антропогенной природы. Хлорирование такой воды приводило к неизменному ухудшению вкуса и запаха, что закономерно вызывало нарекания потребителей.

Инспектирование системы водоснабжения показало, что в тупиковых точках остаточный активный хлор отсутствовал, однако бактериологические показатели находились в пределах приемлемых уровней. Вместе с тем, рекомендовалось поддерживать концентрацию остаточного активного хлора на уровне 0,2 мг/л в тупиковых точках системы распределения, для чего увеличить дозу хлора для обеспечения остаточного активного хлора на ВОС на уровне 0,4-0,5 мг/л. Это вызвало прогрессирующее увеличение жалоб от потребителей воды из-за резкого ухудшения вкуса и запаха воды для питья.

Альтернатива была предложена представителем химической фирмы г. Цинциннати: внедрить двуокись хлора. Исследования фирмы, проведенные еще в 1930 году, показали успешное применение двуокиси хлора для устранения запахов и привкусов, вызванных морскими водорослями, органическими соединениями, феноловыми смесями и другими субстанциями.

После получения разрешения от Департамента Здравоья штата Огайо были проведены двухмесячные эксперименты, которые показали, что двуокись хлора в остаточной концентрации 0,1-0,2 мг/л перед подачей воды в сеть и в концентрации 0,05-0,06 мг/л в тупиковых точках, обеспечивает отсутствие посторонних запахов и вкусов в системе распределения на протяжении 15 миль от ВОС. Результаты были настолько благоприятными, что муниципалитет принял решение использовать двуокись хлора постоянно.

Представители ЕРА в штате Огайо подтвердили успешность применения двуокиси хлора и рекомендовали данную технологию для нескольких городов штата для обработки поверхностных вод. Таким образом, г. Гамильтон стал первым городом, в котором была внедрена технология обработки двуокисью хлора подземных вод.

В этом плане представляет интерес сообщение [74, раздел 2], в котором исследованы грунтовые воды колодцев, которые входят в системы распределения некоторых муниципалитетов областей Парма и Реджио Эмилия (Италия), до и после обработки диоксидом хлора и гипохлоритом. В динамике исследований ТГМ, общие галогенорганические соединения (ГОС), свободный и связанный хлор, диоксид хлора и хлорит определяли стандартными методами. До обработки воды ТГМ всегда отсутствовали, в то время как очень низкие уровни общих ГОС всегда идентифицировались. ТГМ присутствовал непостоянно в исследованных водах: в 54 % образцов вод, обработанных гипохлоритом, в 4 % - после обработки диоксидом хлора. Средние концентрации ТГМ составляли 0,34 мкг/л после гипохлорита и 0,073 мкг/л после диоксида хлора. Определение общих ГОС показало четырехкратное увеличение после гипохлорита (от 5,9 до 22,7 мкг/л) и двойное увеличение после диоксида хлора (от 6,8 до 14,5

мкг/л). Экспериментальные исследования, проведенные в лаборатории, подтверждали эту тенденцию. Авторы отмечают, что определение общих ГОС совместно с ТГМ представляется необходимым параметром для более полной оценки качества грунтовых вод и для более полного контроля процессов дезинфекции воды.

Работа [67, раздел 2] заслуживает того, чтобы прокомментировать ее подробнее

Эвансвиллский завод фильтрации, расположенный на реке в 1,6 км вверх по течению от города Эвансвилла, использовался как контроль для апробации пилотной установки. Завод состоит из двух отдельных систем обработки производительностью 133 500 м³/сутки каждая.

Пилотная установка включала камеру смешения, механический флокулятор и камеру регулирования. Исследуемая вода проходила через фильтр с гранулированным активированным углем.

Для удаления мутности использовали сернокислый алюминий и анионные полимерные добавки в концентрациях 12 и 0,8 мг/л, соответственно. Дезинфекцию производили 3 % - ным NaOCl и диоксидом хлором, который получали в генераторе путем реакции хлорита натрия (NaClO₂) с соляной кислотой (HCl).

Испытания включали две последовательные стадии: оценка и оптимизация действия пилотной установки и долгосрочный проект.

Стадия оптимизации состояла в изучении контроля и трех экспериментальных режимов работы. Контроль состоял в прехлорировании (до коагуляции и фильтрации) и постхлорировании (после фильтрации). Три экспериментальных способа были исследованы для выбора метода, который планировалось использовать в долгосрочном проекте.

Традиционная обработка природной воды показала следующее:

- низкие исходные уровни ТГМ (1,2 мкг/л) в природной воде не уменьшаются в течение обработки;
- уровень общего органического углерода (ООУ) в природной воде уменьшается на 40 % - от 4,2 мг/л до 2,5 мг/л;
- мутность природной воды уменьшается на 98 % от 20,6 до 0,3 НЕМ;
- общее количество коли-формных и гетеротрофных бактерий уменьшается от 5400 до 3800/100 мл и от 290 до 45/мл соответственно.

В течение заключительной части управляемой оптимизации, диоксид хлора вводили в природную воду в камере смешивания. Как и следовало ожидать, концентрация ТГМ не увеличивалась при обработке воды на пилотной установке. Диоксид хлора обеспечивал адекватную дезинфекцию: общее количество колиформ уменьшилось от 6300/100 мл до пределов обнаружения, а гетеротрофных бактерий сократилось от 6200/мл до 16/мл, при этом концентрация диоксида хлора уменьшалась в результате обработки от 4 до 0,3 мг/л.

Установлено, что концентрация ТГМ в воде из распределительной системы после обеззараживания диоксидом хлора составляла 1,4 мкг/л, тогда как в контроле (хлорирование) - 141 мкг/л.

В долгосрочном проекте исследования эффективности дезинфекции диоксидом хлора проведено четыре эксперимента в процессе непрерывной работы пилотной установки в течение трех месяцев каждый по сезонам года.

Установлено сокращение концентрации ТГМ после дезинфекции диоксидом хлора. Сравнение средних

уровней концентраций ТГМ для двух дезинфектантов показало уменьшение приблизительно на 60 %.

Диоксид хлора вводили в исходную воду в дозах, обеспечивающих остаточную концентрацию дезинфектанта 1,1 мг/л до фильтрации и 0,1 мг/л после фильтрации. Средняя остаточная концентрация хлора в контроле составляла 2,1 мг/л.

Констатировано сокращение уровня ТГМ при преокислении диоксидом хлора, при этом газовая хромато-масс-спектрометрия не идентифицировала никаких дополнительных органических побочных продуктов. Аналогичные результаты получены другой аналитической лабораторией (округ Джефферсон).

При усредненной производительности генератора 64,3 % средние дозы диоксида хлора составляли порядка 1,6 мг на преокисление и 0,3-0,5 мг/л на постобеззараживание.

Общее число колиформ природной воды колебалось от 1400 до 31500/100 мл на протяжении четырех сезонов. При преокислении диоксидом хлора число колиформ в воде после фильтров снизилось до уровня 7/100 мл, число гетеротрофов уменьшилось от 1500 - 6300/мл до 1-80/мл. После постхлорирования ни колиформы, ни гетеротрофам обнаружены не были.

Промышленное внедрение предполагало выполнение следующих условий:

- мониторинг содержания гетеротрофов в нескольких точках завода и системе распределения в течение шести месяцев до изменения обработки и 12 месяцев после ее замены с фиксацией любого ухудшения бактериологического качества воды;
- ежедневный контроль полного уровня окислителя (сумма диоксида хлора, хлорита, хлората) от начала

внедрения с фиксацией изменений и ежемесячным отчетом государственному управлению здоровья;

- эксплуатация оборудования в режиме обеспечения полной остаточной концентрации окислителя $<1,0$ мг/л в распределительной системе.

- любое ухудшение качества воды, зафиксированное департаментом EPA и отделом здравоохранения штата Индиана, означало переоценку проекта и отмену данной технологии.

Данное оборудование, производительность которого составляла 6,4 кг диоксида хлора/час, начали использовать в схеме обработки в августе 1983 года. Диоксид хлора вводили в природную воду и равномерно распределяли между двумя системами обработки. В течение первых пяти месяцев эксплуатации использовали различные дозы диоксида хлора для оценки уровня сокращения ТГМ и расчета оптимальной дозы для обеспечения необходимой остаточной концентрации диоксида хлора в тупиковых точках водораспределительной системы.

В процессе эксплуатации оборудования констатировано соответствие остаточной суммарной концентрации диоксида хлора, хлоритов и хлоратов требованиям US EPA ($<1,0$ мг/л). При средней дозе диоксида хлора на преокисление 1,2 мг/л остаточные концентрации его в водопроводной воде составили в среднем 0,5 мг/л, то есть порядка 42 % дозируемого диоксида хлора составляли его остаточную концентрацию. Способность поддерживать такие относительно низкие уровни окислителя обеспечивалась работой нового поколения оборудования (генератора диоксида хлора), эффективность которого составляла 95 % за 18-месячный период. Определение концентраций диоксида хлора, хлоритов и хлоратов, а также оценку эффективности

работы генератора осуществляли амперометрическим методом, что позволило, с одной стороны повысить точность и максимально автоматизировать схему контроля, с другой - определять концентрации хлоратов, которые невозможно определить другими методами.

Таким образом, внедрение преокисления воды диоксидом хлора позволило обеспечить как снижение уровня общих ТГМ до 50 - 80 мкг/л, так и соответствие водопроводной воды нормативам по бактериологическим показателям и по суммарной концентрации остаточного диоксида хлора ($<1,0$ мг/л). Данная технология получила положительную прогностическую оценку в контексте отсутствия каких-либо неблагоприятных эффектов для здоровья потребителей..

Сходные результаты получены при внедрении диоксида хлора в технологическую схему водоподготовки г. Галвестон, штат Техас [36].

Рассмотрено влияние двуокиси хлора на электрокинетический потенциал коллоидных частиц в природной воде (образцы о. Ниемисте). Показано, что в кислой среде двуокись хлора в дозах 3-11 мг/л уменьшает концентрацию и электрокинетический потенциал коллоидных частиц, улучшает условия коагуляции взвешенных частиц, заметно уменьшает цветность воды [37].

В работе [38] рассмотрен опыт использования диоксида хлора вместо хлора для обеззараживания речной воды в г. Лаваль (Канада) на станции водоподготовки производительностью 110 тыс. м³/сут. Диоксид хлора, получаемый в специальном автоматическом генераторе «CIFEC» на основе реакции хлора и хлорита натрия, применяли на стадии предварительной обработки воды (барботированием в накопителе), что приводило к некоторому увеличению дозы озона на стадии окисления

органических веществ для окисления диоксида хлора и хлорита. Наибольший эффект достигнут на конечной стадии обработки воды (после озонирования), поскольку обеззараживающее действие диоксида хлора и образующегося хлорита при их остаточной концентрации 0,1-0,2 мг/л продолжается длительное время, в том числе и в сетях водоснабжения. Найдено эмпирическое соотношение, связывающее величину дозы вводимого диоксида хлора с концентрацией в воде общего органического углерода и температурой, которое справедливо для конечной ступени водоподготовки. Применение диоксида хлора приводит к практически полному отсутствию в обработанной воде тригалогенметанов и других хлорорганических соединений, а при соблюдении расчетных режимов обработки одновременно решается проблема запаха и вкуса воды.

В более поздней публикации [39] (1998 г.) обобщен опыт применения диоксида хлора в г. Лаваль. К этому времени диоксид хлора использовали на двух предприятиях водоподготовки и планировали внедрить обработку диоксидом хлора на третьем предприятии. В работе обоснованы причины такого выбора дезинфектанта, описан проект, включающий генераторы диоксида хлора, точки применения дезинфектанта, в том числе, при постдезинфекции. Обсуждаемые проблемы эксплуатации включали аналитический контроль за работой генератора и обработанной водой, изменения дозировки при колебаниях температуры. Представлены простые линейные отношения между остаточным диоксидом хлора, общим органическим углеродом и температурой; приведено уравнение для выражения этих отношений. С началом применения диоксида хлора в водоподготовке фактически исчезла проблема тригалогенметанов в питьевой воде,

потребляемой населением города. Однако, необходимость продолжения исследований обоснована потребностью в установлении максимально приемлемых концентраций диоксида хлора, которые не сопровождаются образованием побочных продуктов дезинфекции. В приложениях описаны методики измерения концентрации диоксида хлора йодометрическим методом, а также диоксида хлора и хлорита в обработанной воде DPD-титриметрическим методом.

Внедрение диоксида хлора в практику обработки воды в Израиле также является достаточно показательным [40].

Схема обработки воды озера Kinneret на заводе Tel Katzir включает фильтрацию, флокуляцию и дезинфекцию диоксидом хлора. Изучены четыре режима обработки, в результате чего оптимальный способ определен как введение коагулянта (сульфата алюминия) перед фильтрацией, а диоксида хлора после фильтрации.

Цель настоящего исследования состояла в оценке эффективности диоксида хлора при дезинфекции питьевой воды в системе водообработки.

Сравнительная оценка различных способов показала следующее:

- Содержание взвешенных веществ (ВВ) уменьшалось на первом этапе фильтрации на 50-70 % с последующим сокращением более чем на 80 % после дополнительного введения сульфата алюминия как коагулянта. Второй этап фильтрации обеспечивал дополнительное сокращение ВВ на 10-30 %. Отмечено, что ресурс первого фильтра был меньшим по сравнению с ресурсом второго, в связи с чем было предложено использование различных коагулянтов для улучшения работы фильтра.

- Уменьшение концентрации водорослей (по хлорофиллу) после фильтрации сопровождалось уменьшением в содержании ВВ. Дополнительное введение диоксида хлора вызывало дальнейшее уменьшение в концентрации морских водорослей, тогда как каких-либо изменений в содержании природной органики не отмечено. Это может объясняться тем, что диоксид хлора расходовался на расщепление хлорофилла и инактивацию водорослей, тогда как органический углерод оставался количественно неизменным из-за формирования новых соединений, источником которых являлись инактивированные водоросли.
- Отсутствие существенного изменения в концентрации растворенного органического углерода (РОУ) констатировано на всех стадиях обработки.
- Отсутствие изменений вкуса при различных режимах работы.

Следует отметить, что вода перед подачей в водоразводящую сеть содержала остаточные концентрации диоксида хлора порядка 0,2 мг/л, хлорита порядка 0,35 мг/л и низкие концентрации взвешенных веществ (1,5 мг/л) и хлорофилла (0,1 мкг/л). Концентрации тригалометанов были незначительны, а бактериологическое качество воды было в пределах нормативных требований. Показано, что дезинфекция после коагуляции и фильтрации была намного более эффективна, чем исходной воды. Помимо этого, дезинфекция в оптимальном режиме предотвращала образование высоких концентраций хлорита при определенном остаточном диоксиде хлора.

Внедрение диоксида хлора позволило существенно оптимизировать технологическую схему завода Tel Katzir, который является типичным заводом для обработки воды

поверхностного водоисточника. С другой стороны, полученные результаты следует рассматривать как дополнительное звено в понимании механизма дезинфекции природной воды диоксидом хлора.

В другой работе [41] показано эффективное применение диоксида хлора вместо хлора на стадиях предварительной обработки и обеззараживания для эффективного окисления железа и марганца с переводом их в нерастворимые соединения, разложения хлорфенолов, а также предотвращения образования хлорфенолов и хлорорганических соединений. Отмечено, что практическое использование диоксида хлора требует тщательного его дозирования в обрабатываемую воду. Водный раствор диоксида хлора с концентрацией до 4,6 г/л получали непосредственно на стадии водоподготовки в специальных контактных колоннах с загрузкой. В качестве исходных реагентов использовали кислую хлорную воду с концентрацией хлора до 3,5 г/л и 24 %-ный раствор NaClO_2 . Процесс генерирования и дозирования диоксида хлора автоматизированы.

Диоксид хлора находит свое применение в сложных многостадийных схемах обработки воды [42]. Исследования по ликвидации вирусов на различных стадиях станции подготовки питьевой воды при обработке речной воды р. Ойзе показали, что существующая технологическая схема - преозонирование 0,5-1,0 мг/л, отстаивание, коагулирование, флокуляция, отстаивание, фильтрование через песок, озонирование 2 мг/л, фильтрация через активный уголь, постозонирование 0,4 мг/л - 4 мин., обеззараживание диоксидом хлора на заключительном этапе в дозе 0,1 мг/л – обеспечивает полное отсутствие вирусов в водопроводной воде.

Оригинальное технологическое решение применения коагулянтов, хлора и диоксида хлора

предложено авторами статьи, в которой представлены результаты очистки воды р. Ауры, являющейся источником питьевого водоснабжения г. Турку (Финляндия) [43]. Исходная речная вода имеет ощутимый привкус и запах. На пилотной установке производительностью 1000 м³/ч проведены исследования по ее коагуляции, которую первоначально производили солями железа. После добавления извести воду аэрировали при повышенном значении рН и вводе порошкообразного активированного угля. В дальнейшем осуществляли повторную коагуляцию воды с помощью сульфата алюминия при рН=8,5, отстаивание и фильтрование на скорых песчаных фильтрах. Хлорирование воды производили до фильтров с помощью газообразного хлора и диоксида хлора. Очищенная таким образом вода поступала в городскую сеть без смешения с основным потоком водопроводной воды. Установлено, что цветность и мутность очищенной воды снижалась на 30-40 %, доза хлора уменьшалась на 30% по сравнению с очисткой по традиционной схеме.

В работе [44] рассмотрены результаты промышленных испытаний на действующих станциях водоподготовки по применению диоксида хлора как на стадии предварительного окисления органических веществ, в частности хлорофилла, так и на стадии конечного обеззараживания питьевой воды. Изучались вопросы дозирования диоксида хлора, его действия на различные вещества, формирования различных продуктов реакции, эффективности действия в сравнении с другими обычно применяемыми реагентами (например, озоном, гипохлоритом натрия и др.). Анализ полученных результатов показывает, что эффективность окисления органических веществ озоном превосходит аналогичное действие диоксида хлора незначительно. Авторы

акцентируют внимание на том факте, что при расщеплении хлорофилла на 99 % эффект диоксида хлора в дозе 1,1 мг/л превышает действие озона. Действие диоксида хлора в дозах 0,2-0,4 мг/л на стадии обеззараживания не менее эффективно, чем действие других хлорреагентов (хлора или гипохлорита натрия), но отличается длительным последствием, что предотвращает биологическую активность в сетях распределения питьевой воды и сокращает (или даже исключает) дополнительное введение окислителя в отдаленных точках сети. Отмечено, что преимущества диоксида хлора в качестве окислителя и обеззараживающего реагента зависят от характера предварительных стадий обработки воды, что требует тщательной апробации способа, места и режима введения диоксида хлора в обрабатываемую воду.

В соответствии с программами модернизации водопроводной станции г. Тулон (Франция) проведены длительные исследования по оценке постобеззараживания питьевой воды диоксидом хлора и влияния его на качество распределяемой воды и побочные продукты окисления [89, раздел 2]. Диоксид хлора вводили в воду непосредственно перед ее подачей в водоразводящую сеть. Контролировали качество воды по органолептическим и микробиологическим показателям, содержанию органических веществ, а также возможных побочных продуктов окисления в точках распределительной сети, специально выбранных с учетом размещения водопотребителей. Анализ полученных результатов показал, что введение диоксида хлора в дозах 0,2 - 0,3 мг/л обеспечивает требуемые органолептические и микробиологические характеристики воды «у крана» потребителей. При повышении температуры воды и содержания в ней органических веществ (летом) использование диоксида хлора в тех же дозах ведет к

некоторому повышению образования хлоритов и хлоратов (в количествах, которые меньше регламентируемых европейскими стандартами). При обработке воды диоксидом хлора не образуются хлороформ и/или другие тригалогенметаны. Однако, в летний период, при проведении первичного хлорирования воды, в ней появляются общие галогенорганические соединения, количество которых в зимний период существенно ниже и нестабильно. Точная причина этого явления авторами не установлена, хотя, вероятнее всего, это следствие передозировки хлора при первичном хлорировании. Как показывают результаты проведенной работы, реализация программы модернизации водоочистной станции путем замены первичного хлорирования на первичное озонирование, применение флотационной обработки и использование диоксида хлора на стадии постобеззараживания, является наилучшим решением проблемы качества питьевой воды в распределительной сети.

Это подтверждается опытом применения диоксида хлора для постдезинфекции в Нидерландах, где он используется на пяти станциях водоочистки в остаточной концентрации $\leq 0,01$ мг/л и на четырех – до 0,07 мг/л [45].

Анализ возможных путей оптимизации дезинфекции питьевой воды г. Нью-Йорка изложен в документе [46] в котором представлены результаты изучения эффективности дезинфекции воды (без последующей фильтрации) с целью получения питьевой воды, удовлетворяющей действующим стандартам, в том числе, в контексте содержания криптоспоридий. Апробировано несколько дезинфицирующих средств (озон, хлор и диоксид хлора) и комбинированное их применение (озонирование с последующим хлорированием) для определения возможности реализации

трех степеней инактивации при различных температурных режимах. Эти степени инактивации определены как высокая (1 log инактивации *Crypt.*), средняя (2 log инактивации *Crypt.*) и низкая (3 log инактивации *Giardia* или 4 log инактивации вирусов). Обеззараживание воды хлором и двустадийное последовательное обеззараживание озоном с последующим хлорированием не обеспечивали установленные цели при соблюдении обычно применяемых доз и времени контакта.

Если судить о выводах данного сообщения, то логично было бы предположить о необходимости апробации диоксида хлора как средства выбора в данной ситуации.

Изучена возможность замены в водоподготовке хлорирования перед фильтрованием через песчаные фильтры на обработку диоксидом хлора и перманганатом калия с целью окисления тригалогенметанов и контроля содержания марганца [47]. Проведено лабораторное исследование и натурные испытания на водопроводной станции мощностью 8000 м³/сутки, источником которой являлась озерная вода. Показана реальная возможность использования диоксида хлора вместо хлорирования с целью уменьшения содержания тригалогенметанов и марганца при сравнительно небольшом расходе окислителя. Установлено, что наиболее целесообразно применение диоксида хлора летом, когда наиболее велика опасность появления ТГМ в больших концентрациях, при этом одновременно существенно удлиняется фильтроцикл. В тех случаях, когда наибольшую опасность представляют повышенные концентрации марганца, целесообразно комбинированное использование диоксида хлора и перманганата калия. В этом плане, наибольшую проблему представляет появление неприятного запаха при использовании диоксида хлора и перманганата калия. При

pH=6,3 и общем органическом углероде 5 мг/л использование диоксида хлора для удаления марганца неэффективно. В этих случаях целесообразно применение перманганата калия.

Целью лабораторных экспериментов на пробах воды р. Маас являлась оценка диоксида хлора в качестве средства для минимизации образования галогенорганических соединений [48]. Установлено, что использование диоксида хлора (вместо газообразного хлора) в технологии водоподготовки практически не приводит к образованию летучих хлорорганических соединений, концентрация которых, например, тригалометанов, составляет <1 мкг/л. Вместе с тем, при избыточном введении диоксида хлора (≥ 20 мг/л) происходит формирование нелетучих хлорорганических соединений, адсорбирующихся на активированном угле, количество которых может достигать до 34 мкг/л, что, однако, ниже их количества в исходной воде р. Маас (~50 мкг/л), и представляет лишь 3% от их количества, образующегося в воде в случае использования хлора в тех же реакционных условиях. Поскольку в промышленных условиях доза вводимого диоксида хлора на порядок ниже (<2 мг/л), сделан вывод о несомненных достоинствах диоксида хлора в технологии водоподготовки, ибо количество образующихся нелетучих хлорорганических соединений практически ничтожно.

В работе [49] представлены результаты исследований по определению оптимальных pH и температуры, необходимых для восстановления диоксида хлора, что позволило лучше понять механизмы этого процесса в водораспределительных системах и предложить методы контроля процесса регенерации в тех случаях, когда придерживаются традиционного требования контроля по остаточному свободному хлору.

Исследование первичного обеззараживанию воды р. Москва диоксидом хлора показало [90, раздел 2], что при использовании доз 2-4 мг/л концентрация хлоритов составляла 0,6-0,85 мг/л на каждый введенный 1 мг/л диоксида хлора. Необходимость дальнейшей фильтрации через активированный уголь для удаления хлоритов обусловило экономическую нецелесообразность внедрения данной технологии. Следует отметить, что авторы этой публикации не приводят содержание хлоритов в исходном рабочем растворе диоксида хлора, который получали не реакцией хлорита натрия и соляной кислоты, как это принято в практике питьевой водоподготовки, а восстановлением хлоратов, как это практикуется для получения так называемого технического диоксида хлора, используемого для отбеливания целлюлозы и тканей. Согласно [22, раздел 3] раствор диоксида хлора, полученный реакцией восстановления хлоратов, содержит хлориты как побочные продукты.

В работе [50] представлены результаты опытно-промышленной эксплуатации системы обеззараживания питьевой воды диоксидом хлора на станции водоподготовки Верхне-Выйского гидроузла в г. Нижнем Тагиле. Для обеззараживания неочищенной воды разработана оптимальная схема совместной обработки воды хлором и диоксидом хлора. Применение диоксида хлора позволило обеспечить надежное обеззараживание подаваемой населению воды, улучшить санитарное состояние распределительной сети, снизить содержание ТГМ в воде до нормативного уровня, улучшить органолептические свойства воды. Улучшение качества водопроводной воды в период испытаний отмечено потребителями. На станции существенно сокращен расход жидкого хлора, определена возможность полной его замены на диоксид хлора и гипохлорит натрия. Учитывая,

что данная технология полностью совместима с традиционным хлорированием воды, рекомендовано ее внедрение на большинстве действующих водопроводных станций.

Проблема образования побочных продуктов обработки воды диоксидом хлора инициировала поиск соответствующих технологических решений.

В работе [51] проанализированы четыре вероятных способа удаление хлорит-ионов (ClO_2^-) и хлорат-ионов (ClO_3^-) из питьевой воды: 1) фильтрация с использованием гранулированного активного угля; 2) восстановление ClO_2^- и ClO_3^- при использовании диоксида серы; 3) каталитическое удаление ClO_2^- и ClO_3^- и 4) регулирование генератора на максимальный выход диоксида хлора и минимальное образование хлорат-иона. Обсуждены преимущества и недостатки названных способов, при этом однозначные выводы отсутствуют.

Исследование [100, раздел 2] ставило своей целью поиск закономерности удаления хлорит- и хлорат-ионами железа в присутствии или отсутствии кислорода. Для этого определяли начальные и конечные концентрации этих ионов и количество двухвалентного железа, необходимое для удаления хлорит- и хлорат-анионов. Найдено оптимальное соотношение конечной и начальной концентрации двухвалентного железа, близкое к теоретически расчетному значению. Доказано, что соли железа могут превращать хлорит-анионы в безопасные хлорид-анионы. Таким образом, этот метод можно рекомендовать как звено технологического процесса дезинфекции диоксидом хлора, гарантирующего безопасную питьевую воду для потребителей и окружающей среды.

Работа [98, раздел 2] посвящена экспериментальному изучению эффективности и затрат,

необходимых для использования гранулированных активных углей (ГАУ) с целью удаления остаточных хлоритов как побочных продуктов дезинфекции на двух главных водоочистных станциях г. Лосанжелес (США). По результатам исследований обоснован выбор диоксида хлора (по сравнению с хлором и хлораминами) как наиболее эффективного реагента для предокисления на первом этапе дезинфекции, при применении которого не происходит образование ТГМ и отсутствуют неприятные запахи в готовой воде. Обсуждены полученные результаты и их значение в практике промышленной водообработки.

Комбинированное применение диоксида хлора и ГАУ на станции по обработке питьевой воды в г.Понтелагоскуро (Италия) [52] позволило рекомендовать внедрение метода на реконструируемых станциях подготовки питьевой воды. В другой работе рассмотрены преимущества применения диоксида хлора с последующим удалением остатков ионов хлорита и хлората активированным углем [98, раздел 2].

Оценка уменьшения количества биологически значимых соединений хлора при правильном использовании предварительного и промежуточного окисления озоном, хлором и диоксидом хлора показала, что с помощью озона хлориты могут быть окислены до хлоратов, а уменьшение образования хлороформа, хлоритов и хлоратов может быть достигнуто одновременным дозированием в обрабатываемую воду хлора и диоксида хлора. С точки зрения авторов, оптимальным является использование хлорирования перед коагуляцией, когда окислители взаимодействуют с гуминовыми веществами [53].

В г. Цюрихе (Швейцария) использован комбинированный метод обеззараживания воды, согласно которому вода, обработанная хлором и диоксидом хлора,

проходит быстрые фильтры, медленные фильтры, озонируется и фильтруется через активированный уголь [53].

По данным [92, раздел 2] уменьшение ионов хлорита и хлората возможно при использовании ионов сульфита (диоксида серы), что позволяет удалить ион хлорита до уровня ниже 0,1 мг/л в течение нескольких минут с последующим воздействием свободным хлором для удаления ионов сульфита. Стехиометрия и кинетика реакций описаны при $pH=5,5-8,5$. Результаты могут быть применимы непосредственно к существующим схемам обработки питьевой воды.

В работе [102, раздел 2] исследование природных и обработанных вод проводилось с целью оценки возможности снижения ТГМ и общих ГОС в результате преокисления диоксидом хлора. Это позволило оценить степень потребления диоксида хлора и соответствующую ей степень формирования хлоритов как критерий стабильности хлоритов в обработанной воде и их взаимодействия с хлором.

Результаты этих экспериментов показали, что диоксид хлора при введении в природную воду может уменьшить концентрации ТГМ и ГОС, при этом диоксид хлора будет сохраняться достаточно долго вследствие реакций окисления на основе флокуляции-седиментации. Предприятия коммунального водоснабжения могут обеспечить рекомендованный норматив 1,0 мг/л как сумму остаточного диоксида хлора, не превышая дозу диоксида хлора 1,2-1,4 мг/л.

Авторы приходят к следующим выводам:

- диоксид хлора уменьшает ТГМ и ГОС, при этом степень устранения ООУ, как предшественника ТГМ, пропорциональна увеличению соотношения

ClO_2 : ООУ; возможно уменьшение более чем на 10 % при соотношении ClO_2 : ООУ = 0,4.

- диоксид хлора не формирует ТГМ и производит только незначительное количество ГОС, вероятно, вследствие образования HOCl как продукта взаимодействия ClO_2 – органика.
- диоксид хлора быстро окисляет в природных водах растворенные фульвокислоты: менее чем за 2 часа при соотношении ClO_2 : ООУ $\leq 0,5$, при этом, остаточный ClO_2 может сохраняться в течение длительного периода времени (более чем четырех дней); .
- концентрация образовавшегося хлорит-аниона составляет ≈ 70 % от введенного ClO_2 и в природных, и в обработанных водах; образовавшийся хлорит устойчив даже в присутствии фульвокислот.
- хлорит-анион окисляется свободным хлором при $\text{pH}=7$; 50 %-ное снижение концентрации хлорита было констатировано через семь дней, когда 2,1 мг/л хлора и 1,1 мг/л хлорит-аниона были смешаны в воде высокой чистоты; данные результаты позволяют предположить, что хлораты, а не диоксид хлора, являются продуктами реакция;
- снижение концентрации хлоритов при последующем хлорировании будет меньшим в присутствии фульвокислот из-за быстрого разложения хлора органическими веществами.

Ценность данной работы, носящей, на первый взгляд, сугубо теоретический характер, состоит в ее принципиальной значимости для практики обработки воды:

- ClO_2 при обработке природной воды не будет сохраняться достаточно долго вследствие реакций

окисления;

- для обеспечения рекомендованного (на дату публикации) норматива 1,0 мг/л для суммы остаточного ClO_2 , ClO_2^- и ClO_3^- , вводимая доза не должна превышать 1,2-1,4 мг/л; эта рекомендованная доза базируется на факте, что хлорит является устойчивым в воде, обработанной ClO_2 , и, таким образом, его концентрация будет составлять 70 % использованного ClO_2 . Дополнительно некоторое количество хлорита может быть преобразовано в хлорат хлором. Если учесть молекулярную массу, это увеличило бы уровень суммы трех соединений (так как 1 мг хлорита приводит к образованию 1,24 мг хлората);
- если диоксид хлора применяется для предоокисления в дозах < 1,4 мг/л, ТГМ и общие ГОС будут значительно снижены (≥ 10 %) только в водах, которые имеют низкие концентрации ООУ (< 4 мг/л);
- использование свободного хлора для финального обеззараживания может быть исключено, если потребность в окислителе очищенной воды является достаточно низкой, то есть такой, что ClO_2 может быть применен как заключительный дезинфектант при концентрации < 1,2-1,4 мг/л;
- дополнительная обработка хлором может снизить концентрацию хлорита в водах, которые подвергнуты предоокислению ClO_2 ; если хлорат является продуктом реакции «хлор – хлорит», то добавление хлора только заменяет присутствие одного вредного продукта другим.

Результаты исследований, описанных в техническом примечании [103, раздел 2], подтверждают

предыдущее заключение, что хлорат является основным продуктом реакции между хлоритом и хлором в растворах при $pH=7$.

Количественная оценка микробного риска питьевой воды предусматривает ее безопасность в случае меньше одной инфекции на 10 000 человек в год. Авторы работы [54] считают, что дезинфекция воды диоксидом хлора при низких начальных концентрациях (0,05-0,1 мг/л) является главным методом обеспечения эпидемической безопасности питьевой воды. В то время, как обработка УФО аденовируса дозами 40 или 73 мДж/см² была недостаточна без дезинфекции диоксидом хлора.

В статье исследована инактивация свободной (FE) и связанной с частицей (PAE) *E. coli* диоксидом хлора (ClO₂). Результаты эксперимента показали, что концентрация частиц была основным фактором влияния на эффективность инактивации PAE с отрицательной корреляцией, тогда как экспозиция и доза ClO₂ показали положительную корреляцию [55].

Как известно, Италия является едва ли не мировым лидером по применению диоксида хлора в водоподготовке. Согласно данным химической компании Caffaro по состоянию на 1996 год (по иронии судьбы именно в этом году была внедрена первая на территории бывшего СССР диоксидная установка в г. Ильичевск /ныне Черноморск/) в малых и средних муниципалитетах Италии работало в общей сложности порядка 4000 генераторов диоксида хлора [22, раздел 3]. Поэтому исследования диоксида хлора в этой стране продолжаются. И здесь следует отметить очень интересные работы группы исследователей из Кремоны, возглавляемой Sabrina Sorlini, которые имеет смысл процитировать.

В исследовании [56] пробы воды различного происхождения (альпийское озеро, искусственное озеро и

река) подвергали комплексной очистке, включающей преокисление, коагуляцию/флоккуляцию, адсорбцию на гранулированном активированном угле и дезинфекцию. Оценивали влияние обработки на ClO_2 -поглощаемость и формирование побочных продуктов дезинфекции (ТГМ, адсорбируемый органический галоген /АОГ/, хлорит и хлорат). Результаты показали, что коагуляция/флоккуляция и адсорбция на активированном угле оказывают наиболее значительное влияние на сокращение потребления дезинфектанта. Преокисление воды искусственного озера KMnO_4 и NaClO определяло самую высокую ClO_2 -поглощаемость. Независимо от водного источника количество хлорита по схеме $\text{ClO}_2 - \text{NaClO}$ было на 40-60% ниже, чем по схемам $\text{ClO}_2 - \text{KMnO}_4$ или $\text{ClO}_2 - \text{ClO}_2$. NaClO приводил к формированию высоких уровней АОГ и ТГМ в воде искусственного озера (до 60 и 20 мкг/л соответственно), в то время как при окислении ClO_2 формирование ТГМ было меньше на 98% по сравнению с NaClO . Последующая обработка железосодержащим коагулянтом/флоккулянтом во время предварительного окисления удаляла хлорит на 90 %, главным образом из-за его восстановления до хлорида. Дальнейшая адсорбция на активированном угле удаляла АОГ и ТГМ соответственно на 50-60% и 30-98% и заканчивала удаление хлората и хлорита.

Цель работы [57] состояла в оценке влияния нескольких видов обработки на потребление диоксида хлора, формирование хлорита и хлората на заключительной стадии окисления/дезинфекции воды станции очистки Кремоны (Италия). Изучены следующие процессы: окисление перманганатом калия, диоксидом хлора и гипохлоритом натрия, коагуляция/флоккуляция с хлоридом железа и сульфатом алюминия, фильтрация и адсорбция на активированном угле. Результаты показали

высокую хлордиоксидпоглощаемость при использовании в предварительном окислении гипохлорита натрия или перманганата калия. С другой стороны, диоксид хлора приводит к самому высокому образованию хлорита и хлората. Процесс коагуляции/флоккуляции после предварительного окисления показывает уменьшение хлордиоксидпоглощаемости, если перманганат калия используется как окислитель с хлоридом железа и сульфатом алюминия. Поэтому комбинация этих процессов приводит к снижению уровней хлорита и хлората. Сульфат алюминия предпочтителен с точки зрения сокращения хлордиоксидпоглощаемости и минимизации формирования хлората и хлорита. Активированный уголь уменьшил хлордиоксидпоглощаемость приблизительно на 50% и формирование DBP приблизительно на 20-40%.

В системе питьевого водоснабжения Кремоны на севере Италии в течение 6 лет (2006-2011) анализировали концентрации диоксида хлора, хлорита и хлората. Результаты показали высокую хлордиоксидпоглощаемость, которая была на 0,12 мг/л выше хлорпоглощаемости. Концентрация хлорита превышала 700 мкг/л в 12-16 % случаев за первые 2 года, в 48 % - в 2008 г. и в 1-8% результатов в 2009 – 2011 гг. В частности, хлорит превысил 700 мкг/л в точках сети, более удаленных от очистных установок. С другой стороны концентрация хлората всегда была ниже 200 мкг/л [58].

4.3 Гигиеническая оценка применения диоксида хлора для очистки и обеззараживания воды в системах централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения

4.3.1. Гигиеническая оценка вторичного обеззараживания диоксидом хлора воды централизованного хозяйственно - питьевого водоснабжения г. Южного.

Натурные исследования вторичного обеззараживания диоксидом хлора воды централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения г. Южный (Одесская обл., Украина) проведены за период с 12.1997 г. по 07.1999 г. в процессе эксплуатации хлордиоксидной установки CDO-F 260/91 (серийное оборудование "БеллоЗон" фирмы "Проминент", ФРГ) производительностью 260 г/час.

Необходимость вторичного обеззараживания воды диоксидом хлора была обусловлена ухудшением показателей эпидемической безопасности, а именно наличием вирусной контаминации воды, которая поступает в г. Южный от ВОС "Днестр", и вспышками заболеваний водной этиологии (острых кишечных инфекций, гепатита А). Гиперхлорирование на ВОС "Днестр" и вторичное хлорирование на подстанции не обеспечивали инактивацию вирусов в водопроводной воде.

Исследовали пробы водопроводной воды до и после вторичного обеззараживания диоксидом хлора по органолептическим, санитарно-химическим, санитарно-микробиологическим и вирусологическим показателям.

Особенностью вторичного обеззараживания водопроводной воды диоксидом хлора является наличие в

обеззараживаемой воде остаточного свободного хлора в концентрациях 0,2-0,9 мг/л.

При вторичном обеззараживании водопроводной воды г. Южного использовали дозы диоксида хлора 0,15-0,30 мг/л. Результаты определения остаточных концентраций соединений хлора через 1 час после отбора в образцах воды до и после обеззараживания диоксидом хлора показали, что концентрация свободного хлора снижается после обработки диоксидом хлора (табл. 4.3.1).

Таблица 4.3.1

Результаты определения остаточных концентраций соединений хлора (остаточного хлора /ClO⁻/ и хлоритов /ClO₂⁻/) в водопроводной воде до и после обеззараживания диоксидом хлора (ClO₂)

Доза ClO ₂ , мг/л	Остаточные концентрации соединений хлора в водопроводной воде до и после обработки ClO ₂ , мг/л				
	ClO ₂	ClO ₂ ⁻	Остаточный хлор		
			до	после	% снижение ClO ₂
0,20	0,05	0,07	0,85	0,13	84,7
0,30	0,05	0,09	0,60	0,21	65,0
0,30	0,08	0,08	0,42	0,11	73,8
0,15	0,05	0,06	0,23	0,10	56,5
0,30	0,07	0,07	0,43	0,32	25,6
0,30	0,05	0,07	0,23	0,13	43,5
0,20	0,05	0,06	0,35	0,30	14,3
0,20	0,05	0,07	0,32	0,28	12,5
0,20	0,05	0,06	0,65	0,35	46,2

Результаты санитарно - бактериологических и санитарно - вирусологических исследований свидетельствуют, что за период проведения исследований

вода после обеззараживания диоксидом хлору отвечала гигиеническим требованиям [59], в том числе не содержала антигены вирусов, то есть была эпидемически безопасной.

Проведение экспресс - токсикологических исследований (тест Эймса) образцов воды позволило констатировать снижение уровня мутагенного эффекта проб воды, обеззараженной диоксидом хлора.

Результаты проведенных исследований [60] позволили обосновать получение разрешения Минздрава Украины на постоянно действующую хлордиоксидную установку вторичного обеззараживания водопроводной воды в г. Южном.

4.3.2. Гигиеническая оценка первичного обеззараживания (предокисления) диоксидом хлора воды Изобильненского водохранилища.

Изучение процесса предокисления поверхностной воды диоксидом хлора проводили на образцах воды Изобильненского водохранилища - источника питьевой воды г. Алушта (АР Крым).

Цель данного исследования состояла в гигиеническом обосновании возможности использования диоксида хлора для предокисления поверхностной воды в технологической схеме подготовки воды для хозяйственно-питьевого водоснабжения г. Алушта.

Технологическая схема водоподготовки на Изобильненской ВОС включает предокисление жидким хлором, коагуляцию (раствором сернокислого алюминия), осветление в горизонтальных отстойниках, фильтрацию на быстрых фильтрах и постобеззараживание хлором в соответствии с существующими требованиями [59]. Фильтроцикл составляет 5 часов. Проектная производительность ВОС составляет 40 тыс.м³/сутки;

фактическая летом - 35-40 тыс.м³/сутки, зимой - 20-30 тыс.м³/сутки.

Замена газообразного хлора на диоксид хлора обусловлена необходимостью как гарантированного обеспечения эпидемической безопасности и химической безвредности питьевой воды в условиях недостаточной санитарно - технической надежности водораспределительных сетей г. Алушта, так и соблюдения экологической и техногенной безопасности города-курорта (исключается необходимость хранения хлора).

Исследования проведены в мае-июне 1999 года в гг. Алуште и Одессе.

Природная вода Изобильненского водохранилища содержала незначительные концентрации органических веществ природного происхождения; антропогенная органика (ХОП, анионоактивные СПАВ, нефтепродукты) и катионы тяжелых металлов идентифицированы в следовых концентрациях.

Для природной воды были характерны щелочная реакция и низкие значения минерализации, концентраций нитратов, нитритов, аммиака; периодическое повышение мутности до 30 мг/л и индекса ЛКП до 2000-3000 КОЕ/л.

Изобильненское водохранилище по санитарно-химическим показателям качества воды относится к поверхностным источникам воды II класса [61]. Одним из факторов, который способствует замене хлора на диоксид хлора, является рН природной воды 8,0-8,3, при котором бактерицидное действие диоксида хлора, в отличие от хлора, не снижается, а повышается [10, раздел 2].

Учитывая качество природной воды, ее относительно низкую хлорпоглощаемость, исследования были проведены таким образом, чтобы на стадии предоокисления (первичного обеззараживания)

поверхностной воды диоксидом хлора достичь гигиенических нормативов по санитарно-бактериологическим показателям. Это означает, что вода, которая поступает в резервуар чистой воды, должна быть обеззаражена, содержать остаточную концентрацию окислителя, а концентрация хлоритов не должна превышать гигиенический норматив (0,2 мг/л).

Для гигиенического обоснования процесса преокисления воды диоксидом хлора проведены следующие серии опытов:

I. Изучение эффективности обеззараживания природной воды и образования побочных продуктов обеззараживания (доза-время-эффект).

II. Изучение влияния процесса коагуляции на эффективность преокисления природной воды диоксидом хлора и образования побочных продуктов.

III. Изучение влияния мутности на эффективность первичного обеззараживания природной воды диоксидом хлора.

IV. Изучение эффективности первичного обеззараживания природной воды диоксидом хлора при воссоздании полной технологической схемы водоподготовки (преокисление диоксидом хлора, коагуляция, отстаивание, фильтрование через скорые песчаные фильтры).

Полученные результаты свидетельствуют, что обеззараживание природной воды с уровнем микробного загрязнения 180-540 КОЕ/л по индексу БГКП до гигиенического норматива достигается через 1 час после введения концентраций диоксида хлора $\geq 0,3$ мг/л. При минимальной обеззараживающей концентрации 0,3 мг/л остаточная концентрация диоксида хлора через 1 час составляет 0,14 мг/л. Следовательно, в данном случае обеззараживание обеспечивается остаточными

концентрациями диоксида хлора $\geq 0,14$ мг/л через 1 час после его введения. Поглощение природной водой с уровнем микробного загрязнения 180-540 КОЕ/л диоксида хлора за 1 час составляет 0,16 – 0,27 мг/л при введенных концентрациях 0,3-0,6 мг/л. Образование хлоритов за первый час протекает со средним выходом $61,8 \pm 1$ % от прореагировавшего диоксида хлора и не превышает гигиенический норматив содержания (0,2 мг/л (рис. 4.3.1).

При обеззараживании природной воды с высоким уровнем микробного загрязнения 1600 - 2400 КОЕ/л достаточными дозами диоксида хлора являлись 0,4-0,5 мг/л при остаточных концентрациях $\geq 0,10$ мг/л через 1 час после введения (рис. 4.3.1).

Следует отметить, что поглощение природной водой диоксида хлора увеличивается и составляет 0,3-0,48 мг/л при введенных дозах 0,3-1,0 мг/л, а средний выход хлоритов составляет $39,4 \pm 1$ %. Через 5 час. (длительность фильтроцикла) после введения диоксида хлора микробиологическое качество воды улучшается даже при недостаточном обеззараживании и при отсутствии остаточной концентрации диоксида хлора. Остаточная концентрация диоксида хлора снижалась на 61 ± 3 %, концентрация хлоритов увеличивалась на 10-20 % (рис. 4.3.2).

Диоксид хлора в концентрациях $\geq 0,5$ мг/дм³ проявлял вирулицидное действие по отношению к выявленным в природной воде ротавирусам.

Предокисление природной воды диоксидом хлора улучшало ее органолептические свойства (запах, вкус), снижало значение перманганатной окисляемости, не приводило к образованию тригалометанов (ТГМ).

Высокая мутность природной воды (≥ 30 мг/дм³) являлась фактором снижения эффективности бактерицидного действия диоксида хлора, что обусловило

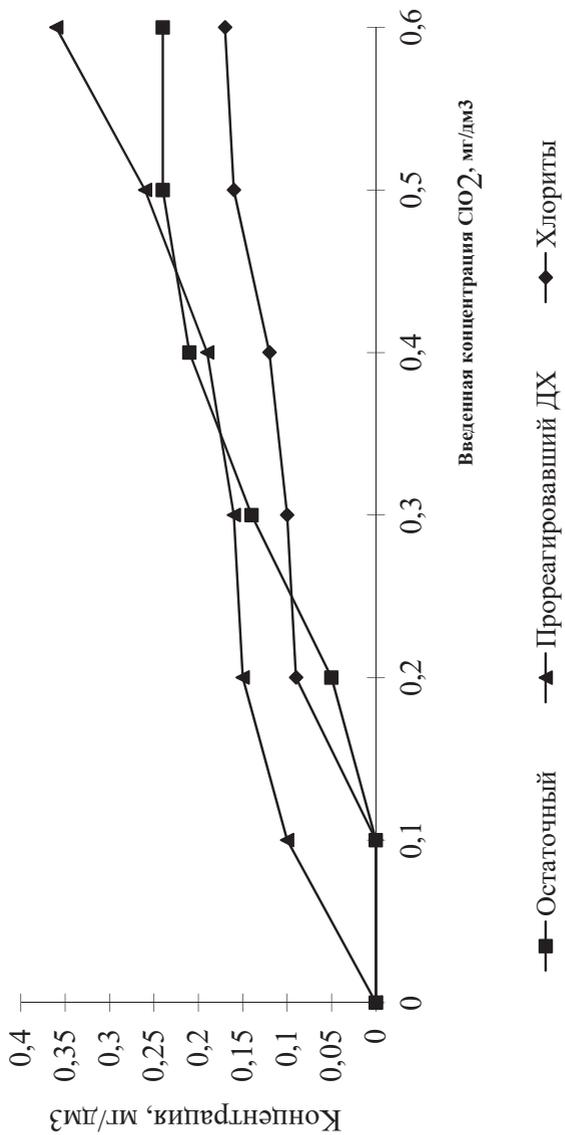


Рис. 4.3.1 Зависимость концентраций остаточного, прореагировавшего диоксида хлора и образовавшихся хлоритов в природной воде от введенной концентрации диоксида хлора (индекс БГКП 180 КУО/л; $\tau = 1$ час после обеззараживания)

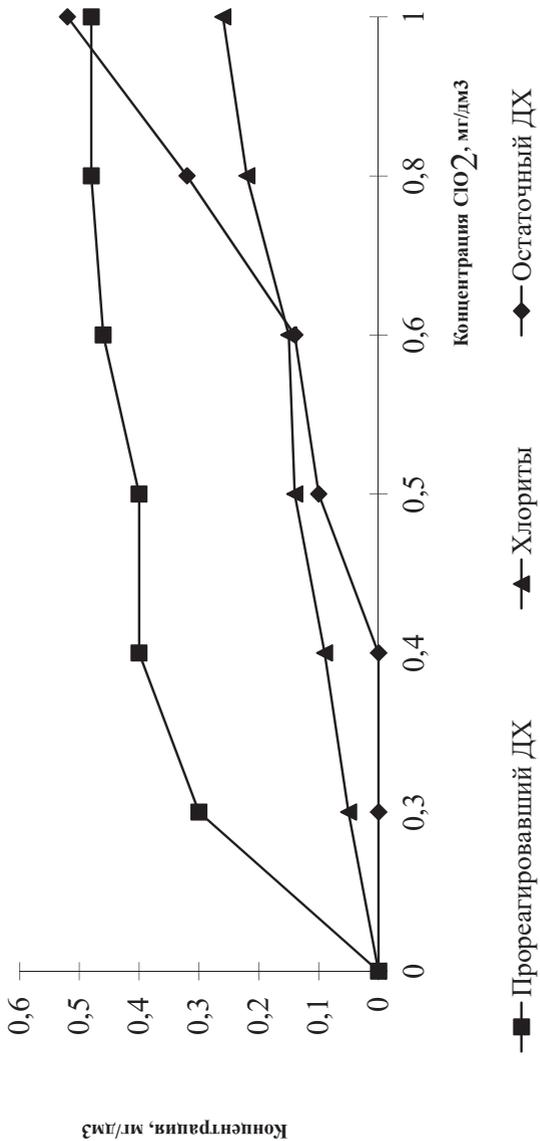


Рис. 4.3.2 Зависимость концентраций остаточного диоксида хлора, прореагировавшего диоксида хлора и образовавшихся хлоритов от введенной концентрации диоксида хлора (индекс БГКП = 2400 КОЕ/л; $\tau=1$ час)

увеличение вводимой дозы. Так, при максимально неблагоприятных условиях (мутность 30 мг/л и индекс БГКП >2700 КОЕ/л) доза диоксида хлора составляла 0,6 мг/л.

Введение коагулянта к обработанной воде через 18 мин. после введения диоксида хлора с последующим отстаиванием улучшало микробиологическое качество воды и снижало концентрацию хлоритов в воде в среднем на 10-12 %.

При воссоздании в эксперименте полной технологической схемы подготовки природной воды Изобильненского водохранилища (предокисление диоксидом хлора, коагуляция, отстаивание, фильтрация через скорые песчаные фильтры) установлено, что процесс фильтрации не только удалял взвешенные вещества, но и улучшал микробиологические показатели воды, снижал концентрацию хлоритов на 10-12 %.

Предокисление природной воды, которая имела мутность порядка 30 мг/л и микробное загрязнение по индексу БГКП порядка 3000 КОЕ/л, дозами диоксида хлора 0,5-0,6 мг/л обеспечивало качество воды, которая поступает в резервуар, по санитарно-микробиологическим показателям. При этом концентрация хлоритов не превышала ПДК, а остаточные концентрации диоксида хлору составляли < 0,05 мг/л. Остаточные концентрации диоксида хлора > 0,05 мг/л выявляли в воде после предокисления природной воды дозами диоксида хлора 0,8-1 мг/л.

Микробиологическое качество воды после обработки диоксидом хлора сохранялось не менее 7 суток (при отсутствии вторичного микробного загрязнения).

Результаты выполненных исследований [62] послужили обоснованием рекомендаций о целесообразности применения диоксида хлора в

технологической схеме водоподготовки г. Алушта на стадии преокисления поверхностной воды.

4.3.3. Гигиеническая оценка обеззараживания диоксидом хлора воды оз. Ялпуг.

Исследование процесса постобеззараживания поверхностной воды диоксидом хлора проводили на технологической схеме водоподготовки г. Болград (Одесская область), источником водоснабжения которого является вода оз. Ялпуг.

Цель данного исследования состояла в гигиеническом обосновании возможности использования диоксида хлора для постобеззараживания природной воды после очистки ее на песчаных фильтрах (фильтрата) в связи с несоответствием водопроводной воды гигиеническим нормативам по санитарно-бактериологическим показателям.

Технологическая схема подготовки воды на Болградской ВОС включает фильтрацию поверхностной воды на скорых песчаных фильтрах и обеззараживание хлором. Производительность ВОС составляет 5-7 тыс.м³/сутки.

Исследования проведены в июле-августе 1998 г. в гг. Болграде и Одессе.

Результаты санитарно-химических исследований проб воды свидетельствовали, что природная вода в точке действующего водозабора характеризуется высокими значениями минерализации, жесткости, перманганатной окисляемости (ПО), мутности и цветности. Вода имеет основную реакцию (рН=8,7). Антропогенные загрязнители не выявлены.

По действующей технологической схеме природная вода фильтруется через скорые песчаные фильтры, а затем обеззараживается хлором. Вода после фильтров (фильтрат)

имела значительно большее микробное загрязнение (по ОМЧ) по сравнению с природной водой до фильтров, что являлось, вероятно, результатом микробного «обрастания» последних. Хлорирование фильтрата не обеспечивало микробиологическое качество водопроводной воды (ОМЧ ≤ 100 КОЕ/мл).

Водопроводная вода не отвечала гигиеническим нормативам для питьевой воды по таким органолептическим и санитарно-химическим показателям качества, как цветность, мутность, жесткость, ПО, сухой остаток, концентрации натрия, хлоридов, сульфатов, железа.

Концентрация суммы тригалометанов (ТГМ) в водопроводной воде превышала гигиенический норматив почти в 9 раз (877 мкг/л) [59]. Объяснение этому состоит в высоком содержании природных органических соединений, щелочной среде природной воды и высоких концентрациях хлор-газа, которые применяются для обеззараживания воды.

Для гигиенического обоснования постобеззараживания воды диоксидом хлора (ДХ) проведены исследования зависимости дозы окислителя, которая необходима для обеззараживания воды после песчаных фильтров (фильтрата), от уровня микробиологического загрязнения (доза-время-эффект); влияния диоксида хлора на санитарно-химические показатели воды и образования побочных продуктов обеззараживания. Особенностью исследования процесса обеззараживания этой воды является влияние таких показателей как ПО и жесткость.

Учитывая отсутствие БГКП и *P. aeruginosa* в фильтрате, контроль по качеству обеззараживания фильтрата проводили по ОМЧ. Результаты исследований показали, что достаточными дозами ДХ для

обеззараживания фильтрата с уровнем микробного загрязнения по ОМЧ = 10^4 КОЕ/мл и значением ПО = 8,19 мгО/л являются концентрации $\geq 0,3$ мг/л. Обеззараживающий эффект наблюдался через 0,5 час. после введения ДХ.

Увеличение микробного загрязнения фильтрата обусловило повышение доз диоксида хлора до $\geq 0,4$ мг/л при значении ОМЧ, равном 24400 КОЕ/мл, и $\geq 0,5$ мг/л, когда ОМЧ составляло 142000 КОЕ/мл.

При обработке фильтрата диоксидом хлора наблюдалось снижение значения ПО (суммарной концентрации восстановителей), которое прямо пропорционально концентрации введенного ДХ и почти не отличается через 0,5 и 2 час. после введения окислителя (рис. 4.3.3).

Образование ТГМ в воде изучали при обеззараживании воды дозами диоксида хлора 0,1-1,5 мг/л. Полученные результаты показали, что в обработанной воде не только не происходило увеличения концентраций ТГМ, но наблюдалось их снижение по сравнению с исходной водой.

Побочные продукты обеззараживания воды диоксидом хлора (хлориты) определяли при обработке воды дозами 0,1 –1,5 мг/л через 0,5; 2; 4 часа после введения окислителя. Превышения нормативной величины для хлоритов ($> 0,2$ мг/л) наблюдали при введении диоксида хлора в концентрациях: 0,8 мг/л - (через 4 час.); 1,0-1,5 мг/л (через 2 и 4 час.). Концентрации хлоритов за первые 30 мин. не зависели существенно от введенных концентраций ДХ (0,5-1,5 мг/л) и составляли 0,11-0,13 мг/л (рис. 4.3.4).

Среднее поглощение фильтратом диоксида хлора за 0,5 час. и выход хлоритов составили 0,38 мг/л и 31 % (от прореагировавшего окислителя) соответственно. Через 2 час. зависимость между равновесной концентрацией хлоритов и введенной концентрацией диоксида хлора представляла прямую $[ClO_2^-] = 0,23 C_{ClO_2}$ с коэффициентом корреляции 0,98, то есть выход хлоритов составлял 23 % от введенного диоксида хлора (рис. 4.3.5).

Поглощение фильтратом диоксида хлора за 2 час. по сравнению с этой величиной через 0,5 час. увеличивалось в среднем на 0,1-0,2 мг/л, через 4 час. поглощение фильтратом диоксида хлора практически отсутствовало, то есть имело место химическое равновесие.

Низкие выходы хлоритов, вероятно, свидетельствуют о том, что хлориты образуют нерастворимые основные соли с катионами кальция и магния, так как жесткость фильтрата составляла 10 ммоль/л при рН = 8,65. Исследование по обеззараживанию природной воды с уровнем микробного загрязнения по ОМЧ = 3300 КОЕ/мл и значением ПО=13,73 мгО/л показало, что достаточными дозами диоксида хлору для достижения эпидемической безопасности являются концентрации $\geq 0,3$ мг/л при экспозиции 0,5 час.

Результаты исследований [76, раздел 2] послужили обоснованием для внедрения диоксида хлора в технологическую схему водоподготовки г. Болград.

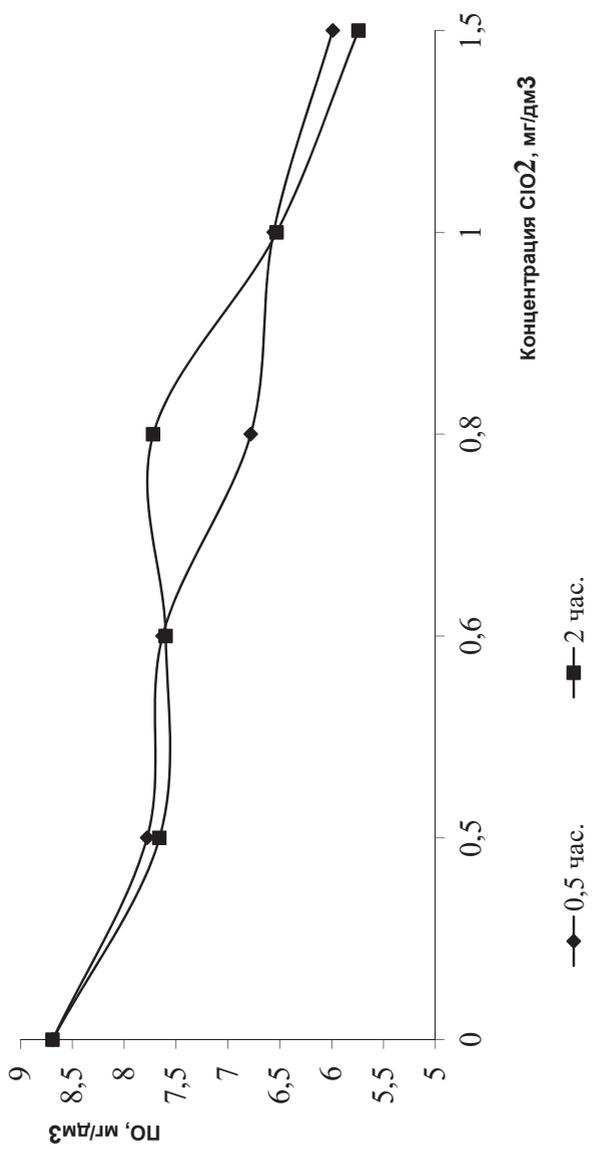


Рис. 4.3.3 Зависимость ПО фильтрата от дозы диоксида хлора ($\tau=0,5; 2$ час.)

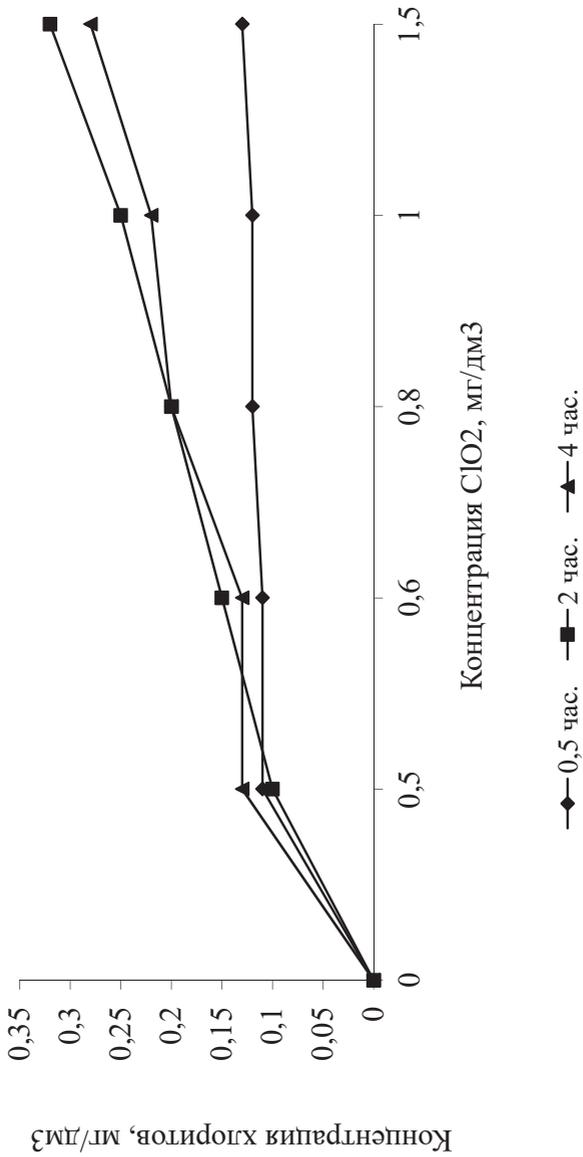


Рис. 4.3.4 Зависимость “доза-время-эффект” процесса образования хлоритов при обеззараживании фильтрата диоксидом хлора

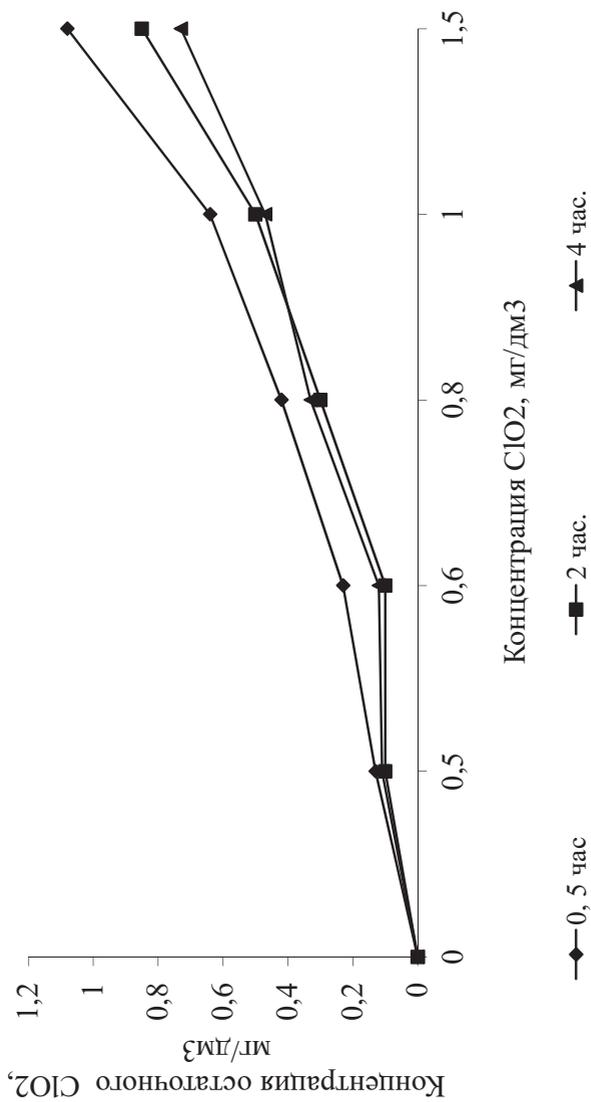


Рис. 4.3.5 Зависимость остаточной концентрации диоксида хлора в фильтрате от введенной дозы диоксида хлора ($\tau=0,5; 2; 4$ час.)

4.3.4 Гигиеническая оценка обеззараживания диоксидом хлора воды из подземных источников (г. Новополоцк, Республика Беларусь).

Изучение процесса обеззараживания воды из подземных источников диоксидом хлора проводили на технологической схеме водоподготовки г. Новополоцка (Витебская область, Республика Беларусь).

Причина замены хлор - газа на диоксид хлора для обеззараживания питьевой воды состояла в несоответствии локализации ВОС данного населенного пункта требованиям к ширине санитарно-защитной зоны [63]. Этот документ увеличивает минимально допустимый размер санитарно-защитной зоны жилых и общественных зданий до 300 м вместо 100 м, регламентированных [64] для водопроводных сооружений с размещенными на их территории хлораторными. Увеличение расстояний санитарно-защитной зоны для действующих сооружений в сформированном микрорайоне невозможно. Это является красноречивым подтверждением потенциальной техногенной опасности запасов сжиженного хлора в хлораторных коммунальных систем водоснабжения, на площадках очистных и других водопроводных сооружений, размещенных, как правило, в границах застройки населенных мест.

Водоснабжение города обеспечивается артезианским водозабором из 47 скважин суммарной производительностью 54 тыс.м³/сутки. Для водоподготовки используется метод “упрощенной аэрации” с последующей фильтрацией через песчаные фильтры. Для обеззараживания используется жидкий хлор в дозах 0,7-1,2 мг/л. Количество воды, которая должна быть обеззаражена в постоянном потоке, составляет 2250 м³/час.

Цель исследования состояла в гигиеническом обосновании процесса обеззараживания подземной воды диоксидом хлора (до и после песчаных фильтров). Особенностью обеззараживания данной подземной воды диоксидом хлора до фильтрации являлось наличие двухвалентного железа.

Изучение санитарно-гигиенических показателей качества подземной и водопроводной воды г. Новополюцка показало, что подземная вода характеризуется повышенными значениями таких показателей, как цветность, мутность, концентрации железа, азота аммонийного, индекса БГКП. Вода из 47 артезианских скважин по водопроводным сетям поступает в приемную камеру. Установлено, что микробное загрязнение подземной воды БГКП происходит во время ее транспортировки. Водопроводная вода не отвечает гигиеническим нормативам по содержанию азота аммонийного даже после обеззараживания хлором, который, как известно, связывает ионы аммония с образованием хлораминов.

Результаты исследования процесса обеззараживания подземной воды после песчаного фильтра (фильтрата) диоксидом хлора и образования побочных продуктов обеззараживания показали следующее.

При начальном микробном загрязнении фильтрата по индексу БГКП 1090-1100 КОЕ/л достаточной для обеззараживания дозой диоксида хлора являлась 0,4 мг/л; если индекс БГКП фильтрата был > 1100 КОЕ/л, доза ДХ повышалась до 0,6 мг/л.

Изучение уровня образования побочных продуктов (хлоритов) при обеззараживании фильтрата апробированными дозами диоксида хлора (0,4 и 0,6 мг/л) показало, что концентрации хлоритов не превышают

гигиенический норматив (0,2 мг/л) [54]. Выход хлоритов из расчета на прореагировавший ДХ составлял через 1 час. 46,7 % (0,4 мг/л) - 42,9 % (0,6 мг/л); через 2 час. - 42,9 % (0,4 мг/л)- 42,5 % (0,6 мг/л). В фильтрате, который был обработан отмеченными выше дозами диоксида хлора, наблюдалось незначительное снижение ПО и концентрации нитритов.

Для изучения вероятности образования ТГМ в воде при обработке фильтрата ДХ были проведены дополнительные лабораторные исследования. Установлено, что в фильтрате после обеззараживания ДХ наблюдалось снижение ТГМ по сравнению с исходной водой.

При наличии в подземной воде (до фильтрации) двухвалентного железа Fe^{2+} в концентрациях 0,35-0,45 мг/л доза диоксида хлора, которая необходима для обеззараживания, увеличивалась от 0,4-0,5 мг/л до 0,5-0,6 мг/л; двухвалентное железо отсутствовало через 30 мин. после введения ДХ. При этом концентрации хлоритов в обеззараженной природной воде были значительно ниже по сравнению с концентрациями хлоритов, которые образуются при обеззараживании фильтрата (при отсутствии Fe^{2+}).

На основе выполненных исследований [65] технология применения диоксида хлора для обеззараживания подземной воды внедрена в схеме водоподготовки г. Новополюцк.

6.3.5. Гигиеническая оценка применения диоксида хлора для подготовки воды централизованного хозяйственно-питьевого назначения г. Желтые Воды.

Цель работы состояла в санитарно-гигиеническом обосновании применения диоксида хлора в технологической схеме обработки питьевой воды на

стадиях преокисления и постобеззараживания для обеспечения соответствия качества воды в системе хозяйственно-питьевого водоснабжения г. Желтые Воды (Днепропетровская область, Украина) требованиям [59] по показателям эпидемической безопасности и химической безвредности.

Технология подготовки питьевой воды на ГКП «Энергодоканал» включает преокисление хлором (2-5 мг/л), коагуляцию (1 % серноокислый алюминий), осветление в горизонтальных отстойниках, фильтрацию на скорых фильтрах и постобеззараживание хлором. Длительность фильтроцикла составляет порядка 4 часов.

Производительность ВОС - 26 тыс.м³/сутки.

Применяемая технология очистки природной воды не обеспечивает качество питьевой воды требованиям [59] по таким показателям, как перманганатная окисляемость (ПО), концентрация хлороформа, четыреххлористого углерода.

Для гигиенического обоснования доз диоксида хлора, необходимых и достаточных для обеспечения эпидемической безопасности и химической безвредности воды на стадиях преокисления и постобеззараживания проведены следующие серии опытов:

- исследования качества природной воды до и после преокисления различными дозами диоксида хлора;
- исследования качества природной воды до и после преокисления различными дозами диоксида хлора, коагуляции и фильтрования;
- исследования качества природной воды до и после преокисления различными дозами диоксида хлора, коагуляции и фильтрования и постобеззараживания различными дозами диоксида хлора;

- исследования качества природной воды до и после коагуляции, фильтрования и постобеззараживания различными дозами диоксида хлора.

Установлено, что при установленных уровнях бактериального загрязнения (табл. 4.3.2) минимальная достаточная доза для обеззараживания воды на стадии преокисления составляла 0,3 мг/л.

Таблица 4.3.2

Санитарно-микробиологические показатели качества речной воды

ОМЧ при 37 °С, КОЕ/мл	83-460
ОМЧ при 22 °С, КОЕ/мл	580-240
Индекс БГКП, КОЕ/л	970-8800
Индекс энтерококков, КОЕ/л	11 – сплошной рост в 50 мл
Бактерии рода сальмонелла, КОЕ/250 мл	4-36
Индекс <i>P. aeruginosa</i> , КОЕ/л	600 - сплошной рост
Плесневые грибы, КОЕ/мл	0-3
Дрожжи, КОЕ/мл	6-231

При обработке природной воды более высокими дозами диоксида хлора (до 1,6 мг/л) установлено, что поглощаемость диоксида хлора природной водой составляет 0,95-1,52 мг/л. Следовательно, поглощаемость диоксида хлора связана с высоким содержанием органических веществ, которые влияют на эффективность обеззараживания. В работе [76, раздел 2] получены аналогичные данные при обработке диоксидом хлора природной воды оз. Ялпуг (Одесская обл.).

Выход хлоритов через 30 мин. составляет $30 \pm 5 \%$, а выход хлора – $20 \pm 5 \%$ по массовой концентрации в расчете на введенный диоксид хлора. С увеличением концентрации диоксида хлора прямо пропорционально увеличивается концентрация хлоритов (рис. 4.3.6). Следует отметить, что данная зависимость установлена для обрабатываемой воды с температурой $+3 \text{ }^\circ\text{C}$. При обработке природной воды с температурой $\geq 18 \text{ }^\circ\text{C}$ дозами диоксида хлора $0,3-0,5 \text{ мг/л}$ концентрация хлоритов составляла $<0,05 \text{ мг/л}$, что объясняется влиянием температуры на скорость взаимодействия хлоритов с растворенными в природной воде органическими соединениями.

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что преокисление природной воды при выявлении в ней БГКП, в том числе фекальных колиформ, энтерококков, сальмонелл, *P. aeruginosa*, плесневых и дрожжевых грибов дозами ДХ $0,3-0,5 \text{ мг/л}$ приводит к ее обеззараживанию до гигиенических нормативов питьевой воды; снижению цветности на $5-10\%$, значения рН на $0,1-0,3 \text{ ед.}$, концентрации нитритов, отсутствию образования галогенорганических соединений. При этом остаточная концентрация диоксида хлора $<0,05 \text{ мг/л}$, а образование хлоритов зависит от температуры воды: при $t \geq 18 \text{ }^\circ\text{C}$ – концентрация хлоритов $<0,05 \text{ мг/л}$; при $t \leq 3 \text{ }^\circ\text{C}$ – $0,12-0,18 \text{ мг/л}$.

Следует отметить, что преокисление речной воды хлором ($\geq 2 \text{ мг/л}$) оказывает значительно меньшее бактерицидное действие.

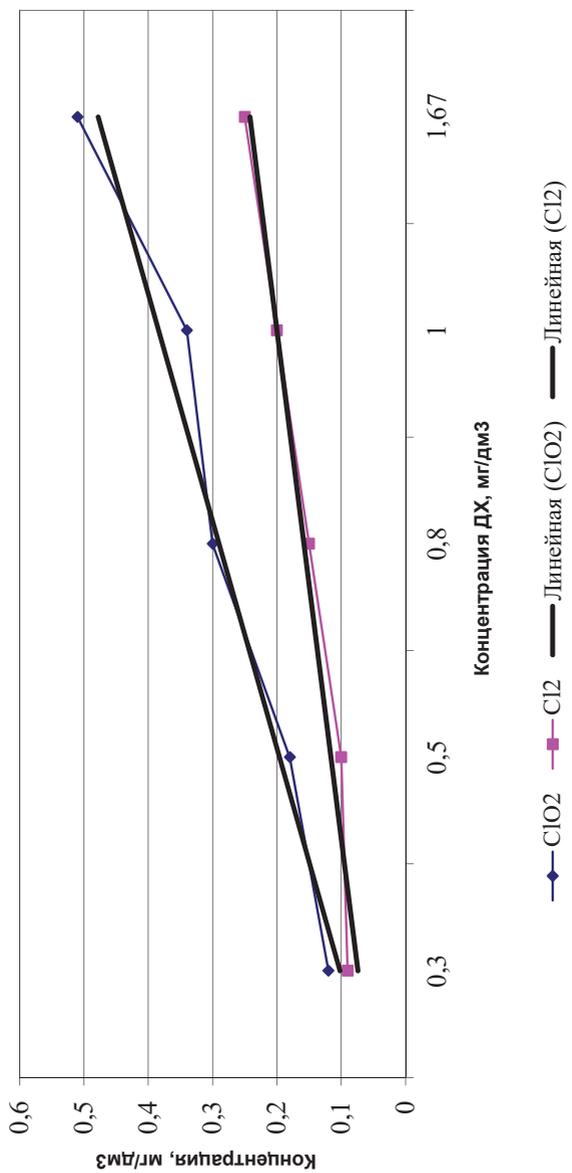


Рис. 4.3.6 Зависимость остаточных концентраций окислителей (ClO₂ и Cl₂) в природной воде (≤ 3 °C) после преобразования диоксидом хлора от введенной концентрации диоксида хлора

Последующие коагуляция (с минимально установленным объемом раствора коагулянта, при котором происходит хлопьеобразование) и фильтрование позволяют снизить цветность и перманганатную окисляемость природной воды, т.е. эффективно удаляют растворенные органические соединения из природной воды.

В связи с изложенным, в данной технологической схеме водоподготовки является обязательным постоянное проведение процесса коагуляции с использованием эффективных реагентов независимо от мутности природной воды. Удаление органических соединений из воды позволяет снизить дозу диоксида хлора на стадии постобеззараживания, а также обеспечить остаточную концентрацию диоксида хлора перед подачей воды из РЧВ в водораспределительную сеть.

Оптимальные дозы диоксида хлора для обработки воды на стадии постобеззараживания должны обеспечивать эпидемиологическую безопасность воды и стабильность микробиологического качества воды в водораспределительных сетях, то есть, вода из РЧВ должна поступать с остаточной концентрацией диоксида хлора, а концентрация хлоритов не должна превышать ПДК (0,2 мг/л).

При предокислении природной воды дозами ДХ 0,3-0,5 мг/л на постобеззараживание поступает вода, которая соответствует гигиеническим нормативам на питьевую воду по санитарно-микробиологическим показателям. Как показывают проведенные исследования, остаточные концентрации окислителей (через 30 мин после введения ДХ) зависят от степени предочистки природной воды от органических соединений, введенной дозы ДХ и температуры воды. Выполненные исследования по определению оптимальных доз ДХ на

стадии постобеззараживания показывают, что при обеззараживании воды дозой ДХ 0,3 мг/л остаточная концентрация ДХ практически отсутствует ($\leq 0,05$ мг/л). В результате постобеззараживания воды дозой диоксида хлора 0,5 мг/л остаточные концентрации диоксида хлора составляют 0,08-0,13 мг/л, а концентрации образовавшихся хлоритов в результате преокисления дозами ДХ 0,3-0,5 мг/л и последующего постобеззараживания $\leq 0,2$ мг/л.

Следовательно, дозы диоксида хлора на стадии постобеззараживания зависят от степени предочистки природной воды. Поэтому экономически более выгодно и гигиенически обосновано постоянное проведение коагуляции с применением высокоэффективных реагентов, повышение качества фильтрующей загрузки и эффективности работы фильтров, что позволит значительно снизить дозы ДХ: на стадии преокисления - 0-0,3 мг/л; на стадии постобеззараживания $\leq 0,3$ мг/л.

Таким образом, рекомендуемые дозы диоксида хлора обеспечивают эпидемическую безопасность питьевой воды (в том числе, по вирусологическим показателям), химическую безвредность (отсутствие в питьевой воде тригалогенметанов; соответствие концентрации хлорит - анионов нормативной), благоприятные органолептические свойства (устранение плесневого запаха).

Полученные данные [18, раздел 2] позволили внедрить диоксид хлора в действующую технологическую схему водоподготовки г. Желтые Воды.

4.3.6. Гигиеническая оценка применения диоксида хлора для подготовки воды централизованного хозяйственно-питьевого назначения г. Кременчуг.

Замена газообразного хлора на диоксид хлора на очистных сооружениях г. Кременчуг (Полтавская обл., Украина) обусловлена как необходимостью гарантированной эпидемической безопасности и химической безвредности питьевой воды, так и соблюдения экологической безопасности (отсутствует необходимость хранения сжиженного хлора).

Поверхностный источник водоснабжения г. Кременчуга – Кременчугское водохранилище относится к источникам 2 класса, характеризуется низкими значениями минерализации (не более 350 мг/л), высоким содержанием растворенных органических веществ, о чем свидетельствуют высокие значения химического потребления кислорода (ХПК), перманганатной окисляемости (ПО) и цветности. По макрокомпонентному составу вода является гидрокарбонатно-кальциевой, значения рН в течение года находятся в интервале значений 7,3-8,6. Речная вода практически не содержит антропогенные загрязнители: ХОП, нефтепродукты, ПАВ, катионы тяжелых металлов, за исключением марганца, концентрации которого по данным ХБЛ могут достигать значения 0,6 мг/л. В период «цветения» Кременчугского водохранилища снижается концентрация растворенного кислорода в воде, повышаются значения таких показателей как цветность, мутность, ХПК, ПО.

В период проведения исследований (с августа 2002 г. по март 2003 г.) в речной воде были обнаружены: БГКП, в том числе фекальные коли-формы, *P. aeruginosa*, бактерии рода Сальмонелла, энтерококки, плесневые и дрожжевые грибы (табл. 4.3.3).

Таблица 4.3.3

Результаты санитарно - микробиологических исследований проб воды из источника и после фильтров (дата отбора 16.08.02)

Показатели	Вода из источника	Вода после фильтров
ОМЧ при 37 °С, КОЕ/мл	21	1
ОМЧ при 22 °С, КОЕ/мл	57	1
Индекс БГКП, КОЕ/л	180	<3
Индекс ФК, КОЕ/100 мл	обнаружено	не обнаружено
Индекс энтерококков, КОЕ/л	40 (50 мл)	не обнаружено в 50 мл
Индекс стафилококков, КОЕ/л	не обнаружено в 100 мл	не обнаружено в 100 мл
Бактерии рода Сальмонелла, КОЕ/25 мл	70	18
Индекс <i>P. aeruginosa</i> , КОЕ/л	сплошной рост (500 мл)	<2
Плесневые и дрожжевые грибы, КОЕ/мл	не обнаруж.	не обнаруж.

Технология подготовки питьевой воды на КП «Кременчугводоканал» включает преокисление хлором (2-5 мг/л), коагуляцию (раствором сернокислого алюминия), осветление в горизонтальных отстойниках, фильтрацию на скорых фильтрах и постобеззараживание хлором. Фильтроцикл длится до 5 часов. Производительность ВОС 100-120 тыс.м³/сутки.

Применяемая технология очистки природной воды не обеспечивает качество питьевой воды требованиям [59] по таким показателям, как ПО, концентрация хлороформа, четыреххлористого углерода.

Для гигиенического обоснования доз диоксида хлора, необходимых и достаточных для обеспечения

эпидемической безопасности и химической безвредности воды на стадиях преокисления и постобеззараживания, проведены следующие серии опытов:

1. Санитарно-гигиенические исследования качества фильтрата, полученного на ВОС КП «Кременчугводоканал», до и после обеззараживания диоксидом хлора.
2. Санитарно-гигиенические исследования качества природной воды до и после преокисления различными дозами диоксида хлора.
3. Санитарно-гигиенические исследования качества природной воды до и после преокисления различными дозами диоксида хлора с последующими стадиями коагуляции, фильтрования и постобеззараживания.

Санитарно-гигиенические показатели воды после фильтров свидетельствуют о том, что качество очистки природной воды неудовлетворительное – вода после фильтров имеет высокие значения цветности, мутности, ПО. Концентрация марганца выше, чем в речной воде и превышает ПДК (0,1 мг/л). Концентрации хлороформа и четыреххлористого углерода в фильтрате превышают ПДК, что явилось результатом применения хлора на стадии преокисления речной воды, содержащей органические соединения. Фильтрат загрязнен такими патогенными энтеробактериями, как сальмонеллы, что свидетельствует о неблагоприятном санитарно-гигиеническом состоянии водоема и неэффективности хлора как обеззараживающего средства.

Исследования по обеззараживанию фильтрата диоксидом хлора показали зависимость между уровнем микробного загрязнения фильтрата и концентрацией диоксида хлора, достаточной для его обеззараживания. Поглощение диоксида хлора фильтратом за 30 минут

составляет 0,35-0,54 мг/л, что еще раз подтверждает низкое качество предочистки природной воды.

Обеззараживание фильтрата до гигиенических нормативов обеспечивалось дозой ДХ, равной 0,2 мг/л (при которой происходила инактивация сальмонелл), но остаточные концентрации диоксида хлора и хлоритов отсутствуют, что недопустимо перед подачей воды из РЧВ в сеть. Оптимальной концентрацией для обеззараживания фильтрата с данными уровнями микробного загрязнения является 0,5 мг/л. При этом, остаточные концентрации диоксида хлора (0,08 мг/л) и хлоритов (0,09 мг/л) достаточны для сохранения микробиологического качества питьевой воды в водораспределительных сетях. При этом улучшаются органолептические и санитарно-химические показатели фильтрата: снижаются значения цветности на 25,2 %, мутности – на 57,0 %, ПО – на 15,6 %, нитритов - на 58,3 %, рН - на 0,3 ед. Концентрация ТГМ в фильтрате снижалась на 3,88- 9,80 %.

Обеззараживание фильтрата, микробная контаминация которого нарастала в процессе хранения при 22 °С в течение 7 суток, до гигиенических нормативов достигается минимальной дозой 0,6 мг/л.

В результате исследования процесса предокисления природной воды диоксидом хлора установлено, что при изученных уровнях бактериального и химического загрязнения природной воды поглощаемость ею диоксида хлора за 30 минут составляет 0,91-0,93 мг/л, независимо от бактериального загрязнения. Следовательно, поглощаемость диоксида хлора связана с высоким содержанием органических веществ. Дозы диоксида хлора, необходимые для обеззараживания речной воды до гигиенических нормативов питьевой воды (хотя такая задача не решается на стадии предокисления), зависят от микробного загрязнения природной воды и

составляют 0,5 - 1,0 мг/л. Образование хлоритов в речной воде при 22 °С происходит со средним выходом 10,5 % из расчета на введенный диоксид хлора. Низкие концентрации хлоритов свидетельствуют о присутствии в речной воде органических и неорганических восстановителей, которые взаимодействуют с хлоритами, восстанавливая их до хлоридов.

Аналогичные данные получены при обработке диоксидом хлора природной воды оз. Ялпуг (Одесская обл.) [76, раздел 2].

Санитарно-гигиенические исследования качества природной воды до и после предокисления различными дозами диоксида хлора с последующими стадиями коагуляции и фильтрования показали высокую эффективность применения диоксида хлора на этой стадии: снижение цветности происходит на 68,9-77,2 %, ПО - 42,2 - 46,7 %, мутности на 100 %, отсутствует образование ТГМ. Следует отметить, что в данных лабораторных опытах для коагуляции применяли минимальные объемы 28,5 % раствора сульфата алюминия, при которых происходит хлопьеобразование. Фильтрацию проводили через колонку с кварцевым песком.

Санитарно-гигиенические исследования по обеззараживанию фильтрата, который получен после предокисления диоксидом хлора, с последующими стадиями коагуляции, фильтрования позволяют сделать следующие выводы:

- несмотря на то, что фильтрат, поступающий на обеззараживание, соответствует гигиеническим нормативам по санитарно-микробиологическим показателям на питьевую воду, дозы диоксида хлора составляют 0,4-0,5 мг/л;

- поглощаемость диоксида хлора фильтратом (значения ПО после предочистки составляют 3,84-4,16 мгО/л) за 30 минут составляет 0,42-0,43 мг/л;
- введение таких доз обеспечивает остаточную концентрацию диоксида хлора для обеспечения микробиологического качества воды в водораспределительных сетях;
- выход хлоритов составляет 10,5 % в расчете на введенный диоксид хлора и не превышает ПДК (0,2 мг/л) при введении максимальной рекомендуемой концентрации ДХ (предокисление - 1,0 мг/л и постобеззараживание - 0,5 мг/л).

Следовательно, дозы диоксида хлора на стадии постобеззараживания зависят от степени предочистки природной воды. Поэтому экономически более выгодно и гигиенически обосновано применение высокоэффективных коагулянтов, повышение качества фильтрующей загрузки и эффективности работы фильтров, что позволит снизить дозы ДХ.

Изучение предокисления диоксидом хлора природной воды, содержащей Mn^{2+} , показало, что при концентрации $Mn^{2+} = 0,330$ мг/л и $pH = 7,85$ природной воды окисляется 75,4 % Mn^{2+} до $MnO_2 \downarrow$ независимо от введенной концентрации диоксида хлора (0,2; 0,5; 0,85 мг/л). Это свидетельствует о том, что протекает реакция:

$$2ClO_2 + 5Mn^{2+} + 6H_2O = 2Cl^- + 5MnO_2 \downarrow + 12H^+$$

т.е., окисляя Mn^{2+} до $MnO_2 \downarrow$, диоксид хлора восстанавливается до хлорид-иона с теоретической затратой 0,49 мг ClO_2 на 1 мг Mn^{2+} , что соответствует данным литературы [6, раздел 1]: при $pH = 6,5-7,0$ природной воды диоксид хлора окисляет Mn^{2+} в течение 10-15 минут; расход диоксида хлора составляет 1,35 мг на 1 мг Mn^{2+} .

Отсутствие обеззараживающего действия диоксида хлора в дозе 0,2 мг/л позволяет сделать вывод о том, что скорость реакции окисления Mn^{2+} диоксидом хлора выше, чем скорость процесса обеззараживания.

Следовательно, преокисление природной воды, содержащей Mn^{2+} при $pH > 7$, обуславливает необходимость дополнительного введения диоксида хлора в количествах, соответствующих теоретическим затратам, то есть 0,49 мг диоксида хлора на 1 мг Mn^{2+} .

Полученные результаты [4, 3.2.2] обосновывают внедрение диоксида хлора для подготовки воды централизованного хозяйственно-питьевого назначения на КП «Кременчугводоканал» как средства обеспечения эпидемической безопасности и химической безвредности питьевой воды, потребляемой жителями г. Кременчуг.

4.3.7. Гигиеническая оценка применения диоксида хлора для подготовки воды централизованного хозяйственно-питьевого назначения г. Севастополь.

Цель исследований состояла в санитарно-гигиеническом обосновании применения ДХ в технологической схеме подготовки питьевой воды на водопроводных очистных сооружениях ГКП "Севгорводоканал" (гидроузел № 3).

Источники водоснабжения г. Севастополя следующие.

1) Поверхностный источник - р. Черная, который относится к источникам 2 класса, характеризуется средней минерализацией (значение сухого остатка не превышает 300 мг/л), средними значениями жесткости (≤ 5 ммоль/л), среднегодовым значением $pH=7,8$; низким содержанием растворенных органических веществ, о чем свидетельствуют значения перманганатной окисляемости, БПК₅, ХПК. Речная вода практически не содержит

антропогенные загрязнители: нефтепродукты, СПАВ, катионы тяжелых металлов, др. В январе-феврале 2003-2004 гг. максимальные значения мутности достигали 33,83-35,77 мг/л, цветности – 23-51 град. (по данным ХБЛ ГКП «Севгорводоканала» и данным Севастопольской горСЭС). По минеральному составу вода р. Черная является гидрокарбонатно-кальциевой, с низкой минерализацией, маломутной и малоцветной. По санитарно-микробиологическим показателям вода р. Черная в 2003-2004 гг. не соответствовала требованиям к источникам 2 класса, число ЛКП в 1 л часто превышало норму (> 10000 КОЕ/л).

Вирусологические исследования, проведенные в 2004 г., показывают, что на гидроузлах ГКП «Севгорводоканал» процент выявленных проб воды с энтеровирусами составил 4,82 %, с ВГА – 6,63 %.

В период проведения исследований (ноябрь, декабрь 2004 г.) в воде р. Черная были обнаружены: БГКП, в том числе фекальные коли-формы, патогенные бактерии (сальмонеллы). При вирусологическом исследовании проб воды (методом сбора и концентрирования вирусов из воды с помощью пакета с макропористым стеклом) не обнаружены антигены ротавирусов, аденовирусов, энтеровирусов, реовирусов, ВГА.

2) Подземные источники - артезианские скважины. Вода из артезианских скважин более минерализована, чем вода р. Черная: среднегодовые (2003-2004 гг.) значения: жесткости – 6,6-6,9 ммоль/л; щелочности – 5,38-5,23 ммоль/л; концентрации хлоридов – 48,8-52,5 мг/л; концентрации сульфатов – 68 мг/л; сухого остатка – 515 мг/л, рН-7,3-7,18.

Подземная вода имеет низкие значения ПО – 1,22-1,15 мгО/л; концентрация нитратов - 41-43 мг/л. По

химическому составу вода артезианских скважин является гидрокарбонатно-кальциевой, со средней минерализацией, низким содержанием органических веществ. По данным ХБЛ ГКП «Севгорводоканал» санитарно-бактериологические показатели подземной воды соответствуют требованиям [61] для подземных источников 1 класса. Санитарно-бактериологические показатели подземной воды, отобранной в ноябре месяце 2004 г. следующие: ОМЧ при 37 °С через 24 ч. = 8; 11 КОЕ/мл; ОМЧ при 22 °С через 72 ч.= 3800; 4000 КОЕ/мл; индекс БГКП = 9 КОЕ/л; ФК и патогенные бактерии – не обнаружены.

Технология подготовки питьевой воды на ГКП «Севгорводоканал» включает предокисление хлором поверхностной воды, коагуляцию, осветление в горизонтальных отстойниках, фильтрацию на скорых фильтрах, смешивание с подземной водой и постобеззараживание хлором в РЧВ. Производительность ВОС – 120-140 тыс.м³/сутки. Соотношение смешиваемых объемов поверхностной воды : подземной воды = 7:5. Применяемые дозы хлора составляют на стадии предокисления - 2-1 мг/л (4-2,5 мг/ л в паводок); на стадии постобеззараживания - 1,2-0,8 мг/л (1,5-1,2 мг/л в паводок). Расход хлора на первичное хлорирование составляет 280-140 кг/сут.; на вторичное хлорирование - 130-196 кг/сут.

Применяемая на ГКП «Севгорводоканал» технология подготовки питьевой воды централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения не обеспечивает качество питьевой воды по показателям эпидемиологической безопасности: в 2004 г. обнаружены энтеровирусы в 2,67 % и ВГА в 4 % исследуемых проб воды из водоразводящей сети.

Для гигиенического обоснования доз диоксида хлора, необходимых и достаточных для обеспечения эпидемической безопасности и химической безвредности воды на стадиях предокисления и постобеззараживания, проведены серии лабораторных опытов. Установлено, что минимальной достаточной дозой для обеззараживания поверхностной воды на стадии предокисления до гигиенических нормативов питьевой воды является доза 0,3 мг/л через 30 мин. после обработки при уровнях бактериального загрязнения, указанных в табл. 4.3.4.

Таблица 4.3.4

Санитарно-микробиологические показатели воды р. Черная до (1) и после (2) обеззараживания диоксидом хлора

Показатели	1	2	1	2
ОМЧ при 37°С, КОЕ/мл	12; 16	0; 1	8; 11	0; 1
ОМЧ при 22°С, КОЕ/мл	280; 300	0; 1	3800; 4000	0; 1
Индекс БГКП, КОЕ/л	240	<3	9	<3
Индекс ФК, КОЕ/100 мл	+	-	+	-
Бактерии рода Сальмонелла, КОЕ/25 мл	24	-	-	-

Примечание: (+) - обнаружено; (-) - не обнаружено.

Поглощаемость ДХ природной водой составляет 0,2 мг/л. При обработке природной воды более высокими дозами диоксида хлора (0,5-0,76 мг/л) поглощаемость диоксида хлора природной водой возрастает до 0,25-0,27

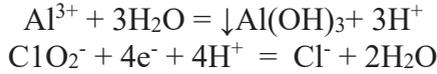
мг/л. Это объясняется влиянием концентрации диоксида хлора на скорость взаимодействия с растворенными в природной воде органическими соединениями, которые не влияют на эффективность обеззараживания.

Выход хлоритов через 30 мин. в расчете на поглощенный ДХ составляет $59 \pm 1\%$. Преодоление природной воды дозами ДХ 0,3-0,5 мг/л приводит к снижению значений цветности на 5-10%, ПО – на 13,3-26,7 %; рН на 0,1-0,2 ед., отсутствию образования галогенорганических соединений.

Последующие стадии технологического процесса очистки поверхностной воды: коагуляция (с минимально установленным объемом раствора коагулянта, при котором происходит хлопьеобразование) и фильтрование позволяют снизить мутность, цветность и перманганатную окисляемость; концентрации диоксида хлора и хлоритов снижаются до 0,14 и 0,05 мг/л соответственно.

Наши рекомендации по применению низких доз диоксида хлора (0,3-0,5 мг/л) на стадии преокисления до введения коагулянта, в отличие от обычно применяемых (1-5 мг/л), связаны со следующими, установленными нами факторами:

- введение доз диоксида хлора 1-5 мг/л приводит к образованию хлоритов в концентрациях, превышающих ПДК (0,2 мг/л), которые затем необходимо удалять, что усложняет технологический процесс водоподготовки;
- введение доз диоксида хлора 1-5 мг/л приводит к снижению рН исходной воды (в воду дозируется солянокислый раствор диоксида хлора), что замедляет процесс гидролиза коагулянта;
- низкие дозы ДХ 0,3-0,5 мг/л при обработке исходной воды образуют хлорит-анионы в концентрациях $\leq 0,2$ мг/л, которые проявляют окислительные свойства в кислой среде вследствие гидролиза коагулянта:



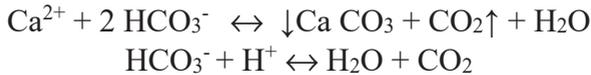
Следовательно, обработка исходной воды диоксидом хлора в концентрациях 0,2-0,5 мг/л с последующей коагуляцией приводит к первичному обеззараживанию природной воды, частичному окислению органических соединений и удалению образовавшихся хлоритов на этой стадии с использованием их окислительных свойств.

Проведение процесса коагуляции с использованием эффективных реагентов способствует удалению мутности, органических соединений, бактериального загрязнения, что позволяет снизить дозу диоксида хлора на последующей стадии обеззараживания воды перед подачей в водораспределительные сети.

Эти данные совпадают с данными проведенных ранее исследований [18, 79, раздел 2].

Обеззараживание подземной воды до гигиенических нормативов обеспечивается обработкой воды дозой диоксида хлора 0,34 мг/л, но остаточная концентрация диоксида хлора составляет 0,05 мг/л, что недостаточно перед подачей воды из РЧВ в сеть.

Поглощение диоксида хлора подземной водой за 30 минут составляет 0,29 мг/л, что выше, чем поглощение поверхностной водой, несмотря на более низкую бактериальную загрязненность. Это может быть связано, во-первых, с повышенной жесткостью и щелочностью подземной воды по сравнению с поверхностной и влиянием солянокислого раствора диоксида хлора на углекислотное равновесие:



в результате чего выпадает осадок карбоната кальция, при этом незначительно снижаются значения жесткости и

щелочности воды, повышается рН воды и смещается вправо равновесие реакции



во-вторых, с содержанием в подземной воде восстановителя, который не идентифицирован. Выход хлоритов через 30 мин. в расчете на поглощенный ДХ составляет $55,2 \pm 6,9\%$.

Оптимальные дозы диоксида хлора для обработки воды на стадии постобеззараживания должны обеспечивать эпидемическую безопасность воды и стабильность микробиологического качества воды в водораспределительных сетях, то есть, вода из РЧВ должна поступать с остаточной концентрацией диоксида хлора $\geq 0,1$ мг/л, а концентрация хлоритов не должна превышать ПДК – 0,2 мг/л.

На постобеззараживание поступает вода, которая соответствует гигиеническим нормативам на питьевую воду по санитарно-микробиологическим показателям. Выполненные исследования по определению оптимальных доз ДХ на стадии постобеззараживания показывают, что для обеззараживания воды достаточными дозами ДХ являются 0,3-0,5 мг/л. Поглощение ДХ водой на этой стадии происходит за счет поглощения подземной водой.

Данные исследования [66] позволили прийти к следующим выводам:

1. Применяемая на ГКП «Севгорводоканал» технология подготовки питьевой воды централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения не обеспечивает качество питьевой воды по показателям эпидемической безопасности.

2. Доза ДХ, вводимая на стадии предоокисления поверхностной воды, должна соответствовать ClO_2 -поглощению за 30 мин. Установлено, что на последующих стадиях очистки (коагуляции и фильтрования) происходит

удаление мутности, хлоритов, снижение концентрации органических соединений, что позволяет снизить дозу диоксида хлора на последующей стадии обеззараживания воды перед подачей в водораспределительные сети.

3. ClO_2 - поглощаемость подземной воды за 30 мин. составляет 0,29 мг/л; выход хлоритов через 30 мин. в расчете на поглощенный ДХ составляет $55,2 \pm 6,9\%$.

4. Установлено, что для постобеззараживания воды необходимо применять дозы ДХ 0,3-0,5 мг/л; остаточная концентрация ДХ в воде перед подачей в водоразводящие сети должна составлять 0,1-0,2 мг/л; остаточная концентрация ДХ в точках водоразводящей сети должна составлять не менее 0,05 мг/л; остаточная концентрация хлоритов не должна превышать 0,2 мг/л

5. Суммарная концентрация диоксида хлора, которая вводится на стадиях предокисления и постобеззараживания, не должна превышать 0,8 мг/л для гарантированной химической безвредности питьевой воды.

Результаты проведенных исследований [66] позволили внедрить диоксид хлора в действующую технологическую схему водоподготовки г. Севастополя.

4.3.8 Гигиеническая оценка использования диоксида хлора в технологии подготовки питьевой воды на Днепровском водопроводе г. Киева.

На Днепровской водопроводной станции Прат «АК «Київводоканал» (ДНВС) 21.07.2020 введен во временную эксплуатацию цех по производства диоксида хлора в рамках проведения пусконаладочных работ. В состав цеха по производству диоксида хлора входят: отделение генераторов, с помощью которых осуществляется производство диоксида хлора, склады для хранения реагентов хлорита натрия и соляной кислоты, отделение нейтрализации (система нейтрализации реагентов),

операторская, узлы дозирования диоксида хлора для первичной и вторичной обработки. Для производства диоксида хлора используются генераторы серии T 70G4000 фирмы De NORA (Италия), общая мощность которых составляет 16 кг/ч, оборудование для дозирования хлорида железа, технологические трубопроводы, запорная арматуры и контрольно-измерительное оборудование.

Технология обеззараживания питьевой воды диоксидом хлора предусматривает два этапа обработки воды. Первый этап - окисление загрязнений, второй - обеззараживание питьевой воды.

На первом этапе диоксид хлора вводится в воду р. Днепр на насосной станции первого подъема (до аванкамеры). После контакта диоксида хлора с загрязнениями воды на протяжении 20-30 минут в воду перед смесителями подается хлорид железа дозами, которые необходимы для удаления хлоритов и остатков диоксида хлора. В дальнейшем происходит обработка воды коагулянтom и флокулянтom в смесителях и подача ее в отстойники для удаления скоагулированных загрязнений. Из отстойников вода поступает в быстрые фильтры, где удаляются остатки загрязнений.

Второй этап обработки воды диоксидом хлора осуществляется после быстрых фильтров. Для обеззараживания очищенная вода повторно обрабатывается диоксидом хлора дозами, которые обеспечивают концентрацию диоксида хлора в воде после резервуаров чистой воды (перед подачей в водопроводную сеть от ДНВС) больше чем 0,1 мг/л.

Фактические концентрации диоксида хлора в питьевой воде в период проведения пусконаладочных работ составляли от 0,1 мг/л до 0,23 мг/л и хлоритов - от 0,05 мг/л до 0,58 мг/л. В этот период остаточные концентрации железа в питьевой воде составляли от 0,10

мг/л до 0,39 мг/л. Средние значения этих показателей, а именно: диоксида хлора, хлоритов и железа, составляли соответственно 0,13 мг/л, 0,20 мг/л и 0,20 мг/л.

На протяжении всего периода с начала использования диоксида хлора качество питьевой воды по микробиологическим показателям отвечало требованиям ДСанПин 2.2.4-171-10.

Следует отметить также, что при проведении пусконаладочных работ возникла необходимость переоборудования и повышения надежности узлов очистки воды р. Днепр перед ее подачей в измерительную ячейку хлоритов и диоксида хлора, а также узла очистки хлорида железа от примесей перед насосами-дозаторами.

Цель исследования [67] состояла в установлении оптимальных параметров процесса первичного и заключительного обеззараживания воды диоксидом хлора при условии соблюдения действующей водоочистой технологии. Данная технология включает коагуляцию/флокуляцию, отстаивание и фильтрование. Задачи состояли в обеспечении улучшения органолептических и физико-химических показателей качества питьевой воды, эпидемической безопасности, минимизации образования токсичных летучих хлорорганических соединений и присущих диоксиду хлора побочных продуктов дезинфекции (хлоритов, хлоратов) до безопасных уровней.

В исследованиях использован диоксид хлора, который получали с помощью генератора Т 70G4000 производства De NORA с использованием хлорита натрия марки Biogreen acticlor (хлорит натрия 20-31%) производства Borman Italiana и соляной кислоты отечественного производства.

Исследование проводили на днепровской воде в весенне-летний период 2017 г., которая имела типичный

для этого периода качественный состав, и были максимально приближенными к технологии подготовки питьевой воды, которая ныне используется на водопроводе. Диоксид хлора для первичного обеззараживания воды испытывался в опытах в диапазоне доз 1,0-4,0 мг/л на фоне коагулянта сульфата алюминия в дозах 80,0-160,0 мг/л и флокулянта TR650 в дозах 0,2-0,3 мг/л. Доза диоксида хлора для вторичного обеззараживания воды в опытах составляла 0,2-1,0 мг/л (преимущественно 0,5 мг/л). После внесения в воду реагентов в данных дозах, перемешивания в разных режимах (15 минут - 60 оборотов/мин., 3 минуты - 100 оборотов/мин., 5 минут - 25 оборотов/мин.), отстаивания (20 или 120 минут) и фильтрования (бумажный фильтр) проводился физико-химический и микробиологический анализ проб воды с определением в отдельных пробах содержания остаточных концентраций диоксида хлора, хлоритов, хлоратов и летучих хлороорганических соединений (ТГМ). В воде до и после обработки реагентами определяли температуру, мутность, цветность, водородный показатель, общую щелочность, общую жесткость, железо общее, аммоний, нитраты, нитриты, перманганатную окисляемость, а также общее микробное число, общие колиформы, *E. coli*. Определение этих показателей в воде проводилось с использованием общепринятых методик лабораторного контроля согласно действующим нормативным документам. Гидрохимический и микробиологический анализ исходной и прохлорированной воды проводился на базе лаборатории ПРАТ «АК «Киеводоканал». Определение в воде остаточного диоксида хлора и побочных продуктов (хлоритов, хлоратов и летучих хлороорганических соединений) проводилось в лаборатории гигиены

природных и питьевых вод ГУ «ИОЗ им. А.Н. Марзеева НАМНУ».

В работе представлены результаты лабораторных исследований использования диоксида хлора с соблюдением технологии подготовки питьевой воды, принятой на днепровском водопроводе г. Киева. Исследование, выполненные в июне 2017 года, по результатам являются наиболее характерными и для других весенне-летних опытов при одинаковых условиях их проведения. Качество воды р. Днепр имеет типичный для летнего периода состав и характеризуется по средним данным повышенным содержанием органических веществ, которые формируют мутность, цветность и перманганатную окисляемость, которые во время взаимодействия с хлором могут образовывать опасные побочные продукты дезинфекции в сверхнормативных количествах.

В опытах диоксид хлора для первичного обеззараживания воды использовался в дозах 2,0; 2,8; 3,4 и 4,0 мг/л, для вторичного - в дозе 0,5 мг/л. Вместе с диоксидом хлора воду обрабатывали коагулянтом сульфатом алюминия в дозе 140 мг/л и флокулянтом TR650 в дозе 0,3 мг/л. После отстаивания и фильтрования вода исследовалась по санитарно-химическим и микробиологическим показателям, а также по содержанию побочных продуктов хлорирования.

Качество речной воды после обработки диоксидом хлора при участии коагулянта и флокулянта, отстаивания и фильтрования улучшалась при всех дозах диоксида хлора. При наименьшей дозе диоксида хлора 2,0 мг/л снижение показателей мутности и цветности воды составляло 82,6% и 86,3%, ПО - 65,0%, содержание железа уменьшалось на 18,7%. Увеличение дозы диоксида хлора вдвое до 4,0 мг/л практически не изменило показатели эффективности по

мутности, цветности и перманганатной окисляемости (ПО), кроме железа, исходная концентрация которого заметно уменьшилась (на 37,5%). Даже при наивысшей дозе диоксида хлора содержание в воде органических веществ и железа несколько превышало допустимые уровни для питьевой воды.

Исследование дезинфицирующего действия диоксида хлора показало его высокую эффективность относительно показателей микробного загрязнения.

При дозе диоксида хлора 2,0-4,0 мг/л отмечается снижения индикаторных микроорганизмов в воде на 93-100%, что свидетельствует о его высокой бактерицидной активности как обеззараживающего средства.

Представляло интерес определение остаточного уровня диоксида хлора и побочных продуктов обработки воды - хлоритов, хлоратов, алюминия и тригалогенметанов.

Как показали результаты исследований, после обработки различными дозами диоксида хлора при участии коагулянта и флокулянта, отстаивания и фильтрования в воде не наблюдается образования хлоритов и алюминия в сверхнормативных концентрациях.

Из семи исследованных хлорорганических соединений в обработанной воде выявлены лишь хлороформ и бромдихлорметан в количествах, которые не превышают гигиенический норматив. Содержание других тригалогенметанов определялось ниже границы выявления.

Авторы [67] приходят к следующим выводам.

Экспериментальные исследования обработки речной воды по схеме: первичная дезинфекция диоксидом хлора в дозах 2,0-4,0 мг/л на фоне сульфата алюминия (140,0 мг/л) и флокулянта TR650 (0,3 мг/л), а также вторичная ее обработка диоксидом хлора дозой 0,5 мг/л

показали высокую эффективность данной технологии относительно органического и микробного загрязнения воды р. Днепр.

Бактерицидный эффект относительно санитарно-показательных микроорганизмов составлял 93-100% и был высоким даже при наименьших дозах диоксида хлора (2,0 мг/л) в условиях проведения лабораторных исследований. Подтверждена низкая способность диоксида хлора к образованию высокотоксичных летучих хлорорганических соединений (тригалогенметанов), которые по приоритетному веществу (хлороформу) выявлялись на уровне 1,0-3,0 мкг/л. Целесообразно продолжить эксперимент на речном водопроводе, моделируя в воде повышенные уровни органического загрязнения, которое может приводить к увеличению в воде побочных продуктов дезинфекции воды диоксидом хлора [67].

4.3.9 Некоторые результаты использования диоксида хлора в технологии подготовки питьевой воды на Комунальном предприятии «Производственное управление водопроводно - канализационного хозяйства» Горишнелавневского городского совета (г. Горишние Плавни, Кременчугский район, Полтавская область).

Согласно информации этого Комунального предприятия на водоканале в мае 2018 года внедрено оборудование по обеззараживанию воды диоксидом хлора марки OCD 164 (производитель Grundfos, Германия). Производительность 350 гClO₂/час. Концентрации диоксида хлора и хлоритов перед поступлением воды в водоразводящую сеть за 2020 год (мин-макс-средние) составили: для ClO₂ 0,15; 1,63; 0,55 мг/л; для хлоритов 0,08; 0,54; 0,12 мг/л. Концентрации диоксида хлора и хлоритов в тупиковой точке

водоразводящей сети за тот же период составили: для ClO_2 0,15; 1,5; 0,5 мг/л; для хлоритов 0,08; 0,48; 0,12 мг/л.

Руководство и персонал водоканала в процессе эксплуатации оборудования, согласно представленной информации, столкнулось со следующими проблемами: 1) увеличение дозы диоксида хлора сопровождается увеличением концентрации хлоритов; 2) гипохлорит натрия при вторичном хлорировании ситуацию существенно не меняет. Ответ на первый вопрос состоит в том, что пропорциональность увеличения концентрации хлоритов и дозы диоксида хлора является одной из основных закономерностей химизма процессов обеззараживания воды диоксидом хлора [4-6, введение]. Что касается второго вопроса, то он подробно рассмотрен в докторской диссертации Н.Ф. Петренко [7, раздел 1]: гипохлорит натрия окисляет хлориты до диоксида хлора, поэтому концентрация хлоритов не снижается. И первое, и второе является не проблемой, а преимуществом и диоксида хлора, и такой комбинированной технологии его применения. Поскольку постоянная циркуляция в сети остаточного дезинфектанта (диоксида хлора и хлоритов) является залогом эпидемической безопасности питьевой воды.

Руководство водоканала также выразило пожелание об отражении информации о лабораторных и приборных методах определения концентрации диоксида хлора в воде, что представлено в разделе 8 и Приложении.

4.3.10 Гигиенический регламент обеззараживания воды диоксидом хлора.

Согласно Методических рекомендаций [68, Приложение] гигиенический регламент обеззараживания воды диоксидом хлора состоит в следующем.

В общем случае доза диоксида хлора, который вводится в очищенную воду (резервуар чистой воды), не должна превышать 0,5 мг/л.

Доза диоксида хлора, который вводится на стадии преокисления, определяется экспериментально в зависимости от качества природной воды.

В общем случае остаточные концентрации:

- диоксида хлора в воде через 15-30 мин. контакта должны иметь значения не менее 0,1 мг/л;
- диоксида хлора во всех точках водораспределительных сетей должны быть не менее 0,05 мг/л;
- хлоритов в воде, которая поступает потребителям, не должны превышать 0,2 мг/л.

4.4 Обеззараживание диоксидом хлора сточных вод

Доступная информация относительно дезинфекции диоксидом хлора сточных вод ограничена [69 - 73]. Вместе с тем, в обзоре по дезинфицирующим средствам [74] дана достаточно обстоятельная трактовка применения диоксида хлора в водоподготовке, в том числе для обеззараживания сточных вод.

Авторы подчеркивают, что диоксид хлора является эффективным средством обработки промышленных сточных вод, содержащих фенольные и хлорфенольные соединения. Существенным преимуществом данного реагента является способность полностью окислять органические вещества со скоростью, превышающей во много раз скорость их окисления газообразным хлором. При обработке сточных вод, прошедших биохимическую очистку без стадии нитрификации, диоксид хлора оказывает также более быстрое обеззараживающее действие, чем хлор, при одинаковой бактерицидной

эффективности. В некоторых случаях диоксид хлора превосходит хлор по эффективности, например при обработке воды, загрязненной фекальными колиформами и колифагом. Потребность в диоксиде хлора для обработки воды, содержащей нитраты, меньше, чем потребность в хлоре.

В обзоре отмечено, что диоксид хлора находит применение для обеззараживания сточных вод, загрязненных разнообразными патогенными кишечными вирусами, обычно при комбинировании различных методов.

Установлено, что при очень высокой щелочности и повышенных концентрациях аммония диоксид хлора является оптимальным заменителем активного хлора. В связи с этим, этот метод более предпочтителен для обработки воды плавательных бассейнов в силу минимизации образования хлораминов, обладающих резким и неприятным запахом.

Авторы констатируют, что если диоксид хлора и хлор в концентрации 2 мг/л обладают практически одинаковой эффективностью при инаktivации вирусов и бактерий в нитрифицированной воде, то в нитрифицированной и фильтрованной воде диоксид хлора в 2 раза эффективнее хлора.

Дополнительным преимуществом диоксида хлора является его способность окислять сульфиды, цианиды и меркаптаны при очистке сточных вод, содержащих эти соединения, а также осветлять и обесцвечивать сточные воды путем расщепления гуминовых и фульвокислот как предшественников хлорсодержащих соединений.

Проведенный авторами анализ сравнительной эффективности различных дезинфектантов при обработке сточных вод показал, что оптимальными в этом контексте являются диоксид хлора и хлорид брома как средства,

безопасные для окружающей среды. С точки зрения эксплуатационных затрат различные методы обеззараживания сточных вод располагаются в возрастающей последовательности таким образом: хлорирование, обработка хлоридом брома, диоксидом хлора, ультрафиолетовое облучение, озонирование.

Диапазон использования диоксида хлора для обработки сточных вод состоит в следующем [22, раздел 3]:

- обеззараживание перед сбросом либо для оборотного водоснабжения;
- удаление запахов, причиной которых является размножение анаэробных микроорганизмов;
- оптимизация седиментации осадков и активизации процессов осадкообразования;
- окисление загрязнителей: тетраэтилпроизводные, цианиды, нитриты, сульфиды, ароматические углеводороды, фенолы, др.

Директива ЕЭС №76/169 регламентирует следующий норматив бактериального загрязнения сточных вод перед сбросом: общие коли-формы – 2000 КОЕ/100 мл, фекальные коли-формы – 1000 КОЕ/100 мл [22, раздел 2]. Согласно действующим в Украине нормативным документам [75, 76] индекс ЛКП (фекальных колиформ) в морской воде в районах водопользования населения должен составлять не более 5000 КОЕ/л. индекс коли-фага не более 100 БОЕ/л.

При дезинфекции сточных вод диоксид хлора обладает следующими преимуществами по сравнению с традиционным хлором [72]:

- не образует хлорамины, которые по своей бактерицидной активности в 80 раз менее эффективны, чем свободный хлор;

- не образует стойкие трудноокисляемые галогенпроизводные (тригалометаны, полихлорированные бифенилы, диоксины), которые обладают свойством накапливаться в объектах окружающей среды, оказывая необратимые последствия для биоты экосистем;
- активен в широком диапазоне рН;
- формирует измеримые остаточные концентрации, контролируемые в автоматическом режиме;
- не требует дехлорирования;
- улучшает процессы коагуляции.

Согласно данным Агенства охраны окружающей среды (США) [73], для эффективного уничтожения общих коли-форм в сбрасываемых сточных водах при идентичных уровнях контаминации и экспозиции (60 минут) остаточные концентрации диоксида хлора в 2-70 раз ниже, чем хлора (в зависимости от степени загрязнения и категории сточных вод). Сходные результаты получены в процессе лабораторного тестирования сравнительной эффективности диоксида хлора и хлора при обработке сточных вод в Ломбардии (Италия) [77].

Совместные исследования по обработке диоксидом хлора сточных вод на станции очистки производительностью 90 000 м³/сутки, проведенные лабораторией химического предприятия Каффаро и департаментом здоровья и охраны окружающей среды университета Брешиа (Италия) [78], показали, что при остаточной концентрации диоксида хлора < 0,2 мг/л достигается более чем 90%-ный бактерицидный эффект: общих колиформ 93,8%, фекальных колиформ – 95,2%, фекального стрептококка – 91,2%.

Лабораторные эксперименты по влиянию хлора и диоксида хлора на образование хлорпроизводных при обработке сточных вод свидетельствуют, что при прочих

равных условиях обеззараживание сточных вод диоксидом хлора не инициирует образование тригалогенметанов, а уровни общих галогенпроизводных в 10-20 раз ниже, чем при хлорировании [73].

Исследования [22, раздел 3] по обработке сточных вод, представляющих потенциальную опасность с санитарно-эпидемиологической точки зрения (инфекционный госпиталь в Милане), проведенные лабораторией химического предприятия Каффаро, показали высокий бактерицидный и вирулицидный эффект диоксида хлора в сочетании с весьма незначительным формированием галогенированных органических побочных продуктов.

Вирулицидная активность оценивалась по влиянию диоксида хлора в дозах 5, 10, 15 мг/л на полиовирус тип 1 (уровень контаминации 2×10^5 БОЕ/л) при равных экспозициях 30 минут. Высокий процент инактивации вирусов констатирован при дозе диоксида хлора 5 мг/л, а полное их уничтожение наблюдалось при дозе диоксида хлора 10 мг/л.

В экспериментах по обеззараживанию доочищенных сточных вод хлором, диоксидом хлором и озоном с использованием заражения полиовирусами [79] показана более высокая активность диоксида хлора по сравнению с хлором. Так, если при хлорировании полная инактивация вирусов при различных уровнях контаминации наблюдалась при дозах 5-20 мг/л за 60 минут, то при обеззараживании диоксидом хлора такой же эффект наблюдался при дозе 2 мг/л и времени контакта 15 - 30 мин.

Сравнительной эффективности хлора и диоксида хлора при обеззараживании сточных вод посвящены работы [80, 81].

Результаты исследований [22, раздел 3] показывают, что ориентировочные дозы диоксида хлора, необходимые для обеспечения норматива ЕЭС, при обработке третично очищенных сточных вод с показателями растворенного органического углерода и взвешенных веществ менее 10 мг/л и времени контакта менее 15 минут, составляют 1,5 – 2, 0 мг/л.

Возможности применения диоксида хлора как окислителя для дезинфекции бытовых сточных вод исследованы лабораторией фирмы Elf Atochem на очистных сооружениях сточных вод в г. Deauville (Нормандия, Франция) [82]. Доза диоксида хлора для дезинфекции биологически очищенных сточных вод составляла 2-5 мг/л, продолжительность обработки - 10-15 мин. Констатировано удаление спор *Clostridium perfringens* и ооцист *Cryptosporidium parvum*.

В работе [83] приведены результаты исследований, проведенных в г. Сан-Антонио (Техас, США), с целью изучения эффективности процесса обеззараживания сточных вод в самотечном проточном реакторе (СПР). В качестве обеззараживающих реагентов использованы хлор и диоксид хлора. Процесс осуществляли при pH ~7,5 и температуре ~30°. Подробно изучена степень инактивации фекальных колиформ и колифагов в зависимости от продолжительности контакта сточных вод с обеззараживающим реагентом, дозы реагента и его остаточной концентрации в воде. В результате проведенных исследований установлено, что при одинаковых дозах реагентов (в пересчете на хлор) эффект обеззараживающего действия диоксида хлора выше по сравнению с хлором, при этом более высокая степень инактивации вирусов с помощью диоксида хлора сочетается со сравнительно низкой остаточной концентрацией последнего в обработанной воде.

Цель исследования [84] состояла в оценке возможности использования комбинации диоксида хлора и хлора для дезинфекции муниципальных сточных вод в потоке для получения экологически безопасного источника воды, которая может многократно использоваться для разнообразных целей. Главная задача состояла в констатации факта, является ли комбинация этих двух дезинфицирующих средств преимуществом по сравнению с недостатками каждого средства в отдельности.

Определяли остаточные концентрации диоксида хлора, хлора, хлорита. Показатели общего микробного числа (ОМЧ), колиформ, фекальных колиформ, фекального стрептококка и колифагов интерпретировали как функции этих доз дезинфицирующих средств и времени контакта.

Был изучен эффект дезинфекции комбинацией пар эквивалентных доз 2-5 мг/л диоксида хлора и хлора, которые добавляли к активному илу с последующим отстаиванием в течение 30, 60 и 120 минут. Комбинация производила относительно устойчивую высокую остаточную концентрация дезинфицирующих средств, при этом с течением времени уменьшалась концентрация нежелательного иона хлорита, а концентрация активного дезинфицирующего средства (диоксида хлора) увеличивалась. Во всех дозах комбинаций дезинфектантов констатировано уменьшение числа индикаторных микроорганизмов (общих и колиформ, фекального стрептококка и колифагов). С увеличением времени контакта ОМЧ уменьшалось. Например, при практически равных дозах диоксида хлора и хлора (1,92 и 1,97 мг/л соответственно) и времени контакта 120 мин, наблюдалось следующее уменьшение числа указанных микроорганизмов (КОЕ/100 мл): общие колиформы – от

$5,4 \times 10^6$ до 2×10^1 ; фекальные колиформы - от $5,4 \times 10^6$ до 2×10^1 ; фекальные стрептококки - от $5,4 \times 10^5$ до 0; колифаги - от $5,4 \times 10^5$ до $1,6 \times 10^1$. При увеличении доз до 5 мг/л каждого из дезинфицирующих средств, диоксида хлора и хлора, добавленных одновременно, отмечен 100 % обеззараживающий эффект.

Констатировано, что в комбинации диоксида хлора и хлора диоксид хлора конкурирует с хлором за окисление органических предшественников ТГМ и другим ХОС. Хлор уменьшает концентрацию нежелательного иона хлорита, окисляя его обратно до диоксида хлора. Это обеспечивает дополнительное преимущество для использования более дешевого дезинфицирующего средства (хлора), увеличивает концентрацию более дорогого дезинфицирующего средства (диоксида хлора), тем самым снижая общую стоимость дезинфекции.

Изучено влияние высокой концентрации взвешенных частиц (400 мг/л) на дезинфекцию диоксидом хлора сточных вод в потоке [85]. Дезинфекцию осуществляли различными дозами диоксида хлора от 0 до 52,78 мг/л при времени контакта от 2 до 24 часов. Половина экспериментальных образцов была измельчена и проверена на выживание индикаторных микроорганизмов. Процесс измельчения показал, что некоторая доля индикаторных микроорганизмов не была инактивирована после дезинфекции диоксидом хлора. Эти микроорганизмы (общие и фекальные колиформы, энтерококки, гетеротрофы) были способны к повторному росту, несмотря на высокие дезинфицирующие концентрации. Результаты изучения указывают, что некоторая часть микроорганизмов, адсорбируясь на взвешенных частицах, может быть устойчивой к дезинфекции диоксидом хлора. В связи с этим, предшествующее удаление взвешенных частиц

коагуляцией, отстаиванием и фильтрацией является главной предпосылкой успешной дезинфекции.

Полученные данные согласуются с констатированными ранее [86, 87]: взвешенные вещества в питьевой воде могут повышать резистентность бактерий и вирусов к дезинфицирующим средствам. Это объясняет тот факт, что по сравнению с питьевой водой, сточные воды после биологической очистки содержат относительно высокую концентрацию растворенной органики и взвешенных частиц, которые потенциально влияют на дезинфицирующую эффективность.

В работе [70] представлен подробный анализ различных факторов, влияющих на эффективность обеззараживания, для различных способов очистки сточных вод:

- механическое удаление микроорганизмов - осажждение, фильтрация, адсорбция;
- физико-химические способы инактивации микроорганизмов – УФ - облучение, нагревание, обработка ультразвуком, γ -облучение, обработка известью до высоких значений pH;
- обработка катионами металлов;
- обработка реагентами-окислителями - хлор, диоксид хлора, озон, бром, йод;

Описана опытная установка, предназначенная для обработки сточных вод (СВ), с целью получения питьевой воды [88]. Установка состоит из осветлителя, рекарбонизатора, последовательно расположенных механического и ионообменных фильтров, фильтра с активированным углем, модуля обратного осмоса, барботажной колонны для подачи воздуха и устройства для ввода диоксида хлора. В качестве модели использованы бытовые сточные воды после их вторичной очистки. Пятилетняя программа исследований включала

изучение технологии обработки СВ и контроля за качеством обработанной воды.

Годом позднее авторы опубликовали результаты исследований, проведенные на опытной станции повторного использования очищенных сточных вод в г. Денвер (3800 м³/сут) [89]. Показана высокая эффективность диоксида хлора как дезинфектанта, о чем свидетельствует тот факт, что качество питьевой воды, полученной из очищенных сточных вод, может удовлетворять высоким требованиям. Отмечено, что в ходе работы генератора диоксида хлора на его выход существенно влияют концентрации хлора и хлорита натрия, рН, параметры смешивания и разбавления. Констатируется также, что методы контроля, обычно используемые для определения выхода диоксида хлора, не учитывают содержания в конечном продукте примесей, представленных хлором, хлоритами и хлоратами. Авторы считают, что для оптимизации работы генератора диоксида хлора необходимо аналитическое определение содержания примесей в рабочем растворе этого реагента, поскольку введение в обрабатываемую воду побочных продуктов, потенциально опасных для здоровья человека, не допустимо.

4.4.1 Гигиеническая оценка использования диоксида хлора для обеззараживания воды в системе оборотного водопользования

Цель данного исследования, как фрагмента диссертации [5, раздел 1], позволившего обосновать применение диоксида хлора для обеззараживания сточных вод [90-92], состояла в разработке оптимальной технологии обеззараживания и окисления диоксидом хлора воды в системе оборотного водопотребления (оборотной

воды) с минимальными затратами исходных реагентов с учетом технологических особенностей предприятия.

Установлено следующее. Обработка воды диоксидом хлора в дозах 1-2 мг/л (табл. 4.4.1) практически не влияет на санитарно-микробиологические показатели (через 1 час после введения диоксида хлора), так как последний расходуется на окисление органических веществ, при этом уменьшается значение ХПК, а значения ПО и БПК₅ увеличиваются, что свидетельствует об образовании легкоокисляемых соединений. Полное обеззараживание воды в отношении санитарно-показательных микроорганизмов происходит при обработке воды диоксидом хлора в концентрациях, которые превышают 5 мг/л.

Проведенные исследования показали, что оптимальной является следующая схема двустадийного обеззараживания воды диоксидом хлора: обработка оборотной воды концентрацией 2 мг/л в потоке, отстаивание в течение 8-10 час. и повторное обеззараживание концентрацией 2 мг/л в потоке перед использованием оборотной воды. Такая схема отвечает технологическим особенностям предприятия – вода после первого обеззараживания отстаивается в бассейне в течение 8-10 час. Это позволяет полностью использовать окислительную способность диоксида хлора и хлоритов.

В процессе обеззараживания снижаются значения мутности, цветности, ХПК, БПК, ПО, концентрации нитритов. Следует отметить, что по основным санитарно-микробиологическим показателям (ОМЧ, индекс БГКП) обеззараженная вода соответствует критериям питьевой.

Таблица 4.4.1
 Результаты санитарно-гигиенических исследований оборотной воды до и после обработки
 диоксидом хлора (ДХ)

Показатели, единицы измерения	До обработки (M±m, n=24)	Исследуемые показатели после обработки (M±m, n=3)								
		Условия обработки воды (концентрация ДХ, мг/л –экспозиция, час)								
1	2	1 - 1 час.	2 - 1 час.	2 - 2 час.	4- час.	5 - 2 час.	8 - 2 час.	2 + 2 мг/л		
Цветность, град.	93,7±2,3	3	4	5	6	7	8	9		
Взв. в-ва, мг/л	5,7±0,14	89,0±2,2	86,1±2,15	83,1±2,1	76,4±1,91	75,1±1,9	56,0±1,4	24,0±2		
pH	7,8±0,2	5,6±0,14	5,5±0,14	5,4±0,14	5,3±0,13	5,2±0,13	3,8±0,10	0,56±0,01		
ПО, мгО/л	18,1±0,45	7,75±0,2	7,60±0,2	7,50±0,2	7,35±0,2	7,3±0,2	7,25±0,2	7,50±0,2		
ХПК, мгО/л	80,1±2	22,8±0,57	21,4±0,54	18,3±0,46	16,8±0,42	14,2±0,36	8,6±0,22	6,7±0,17		
БПК ₅ , мгО/л	43,2±1,1	84,1±2,1	64,1±1,6	62,5±1,56	49,8±1,25	41,7±1,04	23,8±0,6	14,9±0,37		
Нитриты, мг/л	0,779±0,02	49,9±1,25	44,1±1,1	32,6±0,82	27,2±0,68	26,4±0,66	12,5±0,31	10,8±0,27		
		0,686±0,02	0,834±0,02	0,701±0,02	0,452±0,01	0,300±0,008	0,086±0,002	0,008±0,002		

Продолж. табл. 4.4.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Ост. ДХ, мг/л	-	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	1,55± 0,04	0,22± 0,006
ОМЧ, КОЕ/мл	1269±64	950±48	977±49	355±18	112±6	58±3	39±2	12±1
Индекс БГКП, КОЕ/л	$19 \times 10^5 \pm 95$ $\times 10^3$	$19 \times 10^5 \pm 95$ $\times 10^3$	$15 \times 10^5 \pm 75$ $\times 10^3$	$12 \times 10^5 \pm 60$ $\times 10^3$	$10^3 \pm 50$	120±6	<3	<3
Индекс ЛКП, КОЕ/л	>2380	>2380	>2380	>2380	2380±119	27±2	<9	<9

По сравнению с концентрацией 8 мг/л (через 1 час после введения диоксида хлора), которая равнозначна по своему обеззараживающему действию, в воде, обработанной по предложенной схеме отсутствует остаточный свободный хлор, значительно ниже остаточные концентрации диоксида хлора и хлоритов, цветность и взвешенные вещества.

Двустадийное обеззараживание оборотной воды диоксидом хлора по разработанной схеме внедрено на заводе “Запорожжокс” [93].

Результаты проведенных исследований свидетельствуют о необходимости внедрения обеззараживания диоксидом хлора бытовых сточных вод в системах водоотведения небольших населенных пунктов, локальных объектов, в том числе объектов транспорта, а также тех, сточные воды которых представляют эпидемическую опасность (инфекционные больницы) [89-92].

4.4.2 Исследования эффективности обеззараживания диоксидом хлора вторично-очищенных городских смешанных (промышленно-бытовых) сточных вод

Неудовлетворительное состояние водных ресурсов является одной из основных и наиболее острых эколого-водохозяйственных проблем нашей страны. Согласно информации Департамента гидрометеослужбы и мониторинга Минприроды Украины в настоящее время в стране практически не осталось водных объектов, которые по экологическому состоянию относятся к первой категории. К 1-3 (практически чистые) категории относятся 15 % водных объектов, к 4-5 категории (загрязненные) – 60 %, к 6-7 (грязные и очень грязные) – 25 % [94].

Одним из главных загрязнителей водных объектов в Украине являются сточные воды ЖКХ населенных пунктов. Общие объемы сточных вод ЖКХ составляют 31 % общего водоотведения Украины, а объемы загрязненных сточных вод ЖКХ – 38 % всего объема отводимых сточных вод [94].

Учитывая вышеизложенное, мы сочли необходимым оценить эффективность очистки сточных вод СБО «Южная» г. Одессы.

4.4.2.1 Оценка качества очистки городских смешанных (промышленно-бытовых) сточных вод СБО «Южная» г. Одессы [6, раздел 1].

Городские смешанные (промышленно-бытовые) сточные воды СБО «Южная» г. Одессы очищаются по стандартной технологической схеме биологической очистки. Результаты мониторинга качества сточных вод на СБО «Южная» г. Одессы за 1999-2008 гг. следующие: обеспечивается эффективное снижение основных физико-химических показателей (количество взвешенных веществ снижается в 14 раз, БПК₅ – в 18 раз, ХПК – в 3,6 раза, аммоний – в 6,3 раза), однако отмечается незначительное снижение плотного остатка (от 644,2 до 584 мг/л), ОМЧ (на один порядок, средняя $1,4 \times 10^5$) и коли-индекса (на три порядка, средняя 10^6).

Результаты мониторинга качества морской воды в месте сброса очищенных городских смешанных (промышленно-бытовых) сточных вод СБО «Южная» г. Одессы за 1999-2008 гг. (табл. 4.4.2) свидетельствуют, что средние уровни загрязнения морской воды ЛКП как критерия свежего фекального загрязнения составляют порядка 10^5 КОЕ/л. Учитывая, что сброс сточных вод осуществляется в морскую воду рекреационной зоны, для которой применимы вышеуказанные требования

документов [75, 76], можно сделать вывод, что загрязнение морской воды превышает нормативное в среднем в 100 раз.

В 1983 г. ВОЗ акцентировала внимание, что госпитальные сточные воды представляют собой угрозу экологическому балансу и здравоохранению. В связи с этим, сброс таких вод в общую систему водоотведения следует рассматривать как значимую опасность возникновения различных инфекций. Сточные воды инфекционных госпиталей, сбрасываемые без обеззараживания, являются реальным источником вспышек инфекционных болезней, диаррейных эпидемий, загрязнения водоемов, др. Особое беспокойство вызывает нерешенность проблемы инактивации эпидемически опасных выделений инфекционных больных в изолированных палатах, особенно в течение эпидемий, когда требуется экстренная дезинфекция при большом числе пациентов. Помимо этого, в неинфекционных стационарах порядка 10-25 % отходов также представляют собой эпидемическую опасность.

О современном состоянии данной проблемы в Украине свидетельствуют следующие данные. В 2006 г. Минздравом Украины был издан приказ (№ 83 от 23.02.2006) с планом мероприятий «щодо реалізації Постанови Верховної Ради України від 12.01.06 № 3339-IV «Про інформацію Кабінету Міністрів України про стан захворюваності населення України на інфекційні хвороби та заходи щодо її зниження» та доручення Кабінету Міністрів до зазначеної Постанови від 01.02.06 № 2716/1/1-06», согласно которому (п. 6) планировалось

Таблица 4.4.2

Качество морской воды в месте сброса очищенных городских смешанных (промышленно-бытовых) сточных вод СБО «Южная» г. Одессы за 1999-2008 гг.

№ п/п	Наименование показателей, ед.измерения	Морская вода		
		min	max	M
1	Взвешенные вещества, мг/л	3	8	4,5
2	pH	8	8,4	8,1
3	Растворенный кислород, мгО ₂ /л	7,1	12,9	9,5
4	БПК ₅ , мгО ₂ /л	1,4	3,9	2,3
5	Плотный остаток, мг/л	14905	18743	16747,5
6	Аммоний, мг/л	0,015	0,28	0,17
7	Нитриты, мг/л	0,002	0,02	0,006
8	Нефтепродукты, мг/л	0,002	0,004	0,003
9	Фосфаты, мг/л	0,01	0,05	0,03
10	СПАВ, мг/л	0,002	0,01	0,006
11	ОМЧ, КОЕ/мл	121	3300	659,6
12	Индекс ЛКП, КОЕ/л	4×10 ²	7×10 ⁵	1,6×10 ⁵
				2,2×10 ⁵

«Провести перевірку інфекційних лікарень (відділень), бактеріологічних, вірусологічних лабораторій та інших відповідних об'єктів щодо дотримання ними вимог біологічної та епідемічної безпеки, звернувши увагу на ефективність знезараження стічних вод, інших матеріалів, що містять патогенні біологічні агенти та вжити необхідних заходів для усунення ризиків неконтрольованого поширення цих агентів». Поскольку «усі стічні води від інфекційних відділень перед спуском їх в загальну каналізаційну мережу повинні бути знезаражені на території лікарні (від кожного відділення окремо). При відсутності загальноміської або селищної каналізації інфекційні лікарні повинні мати на своїй території місцеві каналізаційні пристрої і очисні споруди».

Такая постановка вопроса представляется более чем обоснованной. В Постановлении Главного госсанврача Украины № 26 от 01.09.2004 г. «Про заходи щодо профілактики внутрішньолікарняних інфекцій» констатовано: «Протягом багатьох років незадовільно вирішується питання очищення та знезараження стічних вод лікувальних закладів, зокрема інфекційних. Так, понад 15 % лікарень скидають свої стічні стоки у вигрібні ями: в Житомирській області – 52 %; Вінницькій - 43,6 %; Чернігівській - 37,5 %; Черкаській та Кіровоградській - 34,6 %; Миколаївській – 29 %; Дніпропетровській - 22 % тощо».

Согласно [76] (п.7.13) «Регламентовані рівні фізико-хімічних і мікробіологічних показників якості вод морів, водосховищ, рік повинні забезпечувати безпечність рекреаційного, лікувально-оздоровчого господарсько-питного водокористування (в т.ч. після опріснення)».

В соответствующем документе Украины [95] регламентируется следующее: «8.17. Забороняється проектувати скидання у водні об'єкти: ... стічних вод,

що містять збудників інфекційних захворювань з індексом лактозопозитивних кишкових паличок більше 1000 в 1 л та індексом колі-фага більше 1000 БОЕ/л».

Таким образом, существующая законодательная и нормативная база предусматривает обеззараживание сточных вод, при этом для сточных вод инфекционных больниц как источника эпидемической опасности для водных объектов и, опосредовано, питьевой воды, такое обеззараживание является обязательным.

4.4.2.2 Исследования эффективности обеззараживания диоксидом хлора вторично-очищенных городских смешанных (промышленно-бытовых) сточных вод [6, раздел 1].

Цель данного исследования состояла в обосновании возможности применения диоксида хлора в дозах $\leq 2,0$ мг/л для обеззараживания вторично очищенных сточных вод. Результаты наших исследований [6, раздел 1] представлены в табл. 4.4.3. Установлено, что дозы диоксида хлора до 2 мг/л при экспозиции 1 час и, особенно, при экспозиции 2 часа является достаточными для обеспечения норматива сброса (1000 КОЕ/л), при этом достигается 99,92 %-ная инактивация для ЛКП и 99,999 %-ная – для энтерококков (ЭК).

Следует обратить внимание, что при достижении бактерицидного эффекта диоксида хлора в дозе 2 мг/л остаточный дезинфектант в обеззараженной сточной воде отсутствует, а содержание хлоритов составляет $0,89 \pm 0,04$ мг/л при экспозиции 1 час и $0,67 \pm 0,07$ мг/л при экспозиции 2 часа.

Учитывая полученные данные, представилось необходимым проведение эколого-гигиенической оценки влияния хлоритов и хлоратов на гидробионты, результаты которых будут представлены в следующем разделе.

Таблица 4.4.3

Результаты обеззараживания вторично - очищенных хозяйственно - бытовых сточных вод диоксидом хлора

Показатели, единицы измерения	До обработки (M±m, n=24)	Исследуемые показатели после обработки (M±m, n=24)							
		Условия обработки воды (доза ДОХ, мг/л – экспозиция, час)							
		1 – 1	1 – 2	2 – 1	2 – 2	3 – 1	3 – 2	4 – 1	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	
Взв. в-ва, мг/л	14,5±0,26	14,3±0,18	14,4±0,22	14,2±0,32	14,3±0,23	14,1±0,24	12,8±0,19	8,9±0,23	
pH	7,4±0,3	7,4±0,2	7,3±0,3	7,2±0,2	7,15±0,3	7,15±0,3	7,1±0,3	7,2±0,3	
БПК ₅ , мгО ₂ /л	5,6±0,2	7,1±0,25	5,9±0,4	5,8±0,8	5,1±0,7	3,7±0,6	2,5±0,3	2,8±0,2	
ХПК, мгО/л	75,1±2	73,2±2,3	64,2±1,7	61,2±1,56	52,3±1,28	42,7±1,14	21,7±1,12	15,7±0,35	
Нитриты, мг/л	0,27±0,03	0,23±0,04	0,29±0,07	0,22±0,03	0,18±0,03	0,14 ±0,04	0,07 ±0,002	0,007±0,002	
Индекс* ЛКП, КОЕ/л	14×10 ⁵ - 8×10 ⁸	7×10 ³	9×10 ² - 3×10 ³	7 - 11×10 ²	2-3×10 ²	1-3×10 ²	36-54	10	

Продолжение табл. 4.4.3

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Индекс ЭК*, КОЕ/л	2×10^5	18- 23×10^2	$6-9 \times 10^2$	78-96	не обнар.	не обнар.	не обнар.	не обнар.
Ост. ДОХ, мг/л	-	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	$0,55 \pm$ 0,04	$0,22 \pm$ 0,006
Ост. хлориты, мг/л	-	$0,37 \pm$ 0,02	$0,18 \pm$ 0,03	$0,89 \pm$ 0,04	$0,67 \pm 0,07$	$1,12 \pm 0,09$	$0,78 \pm$ 0,04	$1,68 \pm 0,21$

Примечание.

* - min-max

4.4.2.3 Обеззараживание сточных вод локальных систем водоотведения, в том числе на объектах транспорта, таблетированным препаратом диоксида хлора [96]

Исследование эффективности растворов диоксида хлора при обеззараживании вторично-очищенных сточных вод показали, что для достижения микробиологического качества сточной воды по индексу ЛКП ≤ 1000 КОЕ/л достаточные дозы диоксида хлора не превышают 2 мг/л. Определение доз диоксида хлора, необходимых для обеззараживания сточной воды, проводится экспериментальным путем: устанавливается диоксидхлорпоглощаемость, которая определяется аналогично хлорпоглощаемости, то есть изучается зависимость остаточной концентрации диоксида хлора от введенной дозы этого окислителя за 30 мин. контакта.

В зависимости от уровней бактериальной контаминации, концентрации органических (ХПК, БПК₅), взвешенных веществ, дозы диоксида хлора составляют 1,0 – 5,0 мг/л.

Установлено, что дозы диоксида хлора до 2 мг/л при экспозиции 1-2 часа являются достаточными для обеспечения норматива сброса сточных вод в природные водоемы по индексу ЛКП ≤ 1000 КОЕ/л, при этом достигается $99,92 \pm 0,05$ % инактивация для ЛКП и $99,98 \pm 0,01$ % – для энтерококков, если эти показатели в исходной воде имели значение: индекс ЛКП ($10^4 - 10^8$) $\pm 10^3$ КОЕ/л, индекс энтерококков ($10^3 - 10^6$) $\pm 10^2$ КОЕ/л.

Преимущество твердых (таблетированных, порошковых) препаратов диоксида хлора состоит в том, что они стабильные (постоянное содержание диоксида хлора в единице массы) с продолжительным сроком хранения, выпускаются в удобной форме.

Для обеззараживания сточных вод готовят водные рабочие растворы диоксида хлора с концентрацией 1 г/л из твердых препаратов при перемешивании 5-10 мин. При необходимости проверяют концентрацию методом йодометричного титрование, которая приведена в инструкции по применению препарата.

Таблица 4.4.4

Расчетные объемы рабочего раствора диоксида хлора с концентрацией 1 г/л в зависимости от дозы обеззараживания

Доза обеззараживания, мг/л	Объем рабочего раствора диоксида хлора с концентрацией 1 г/л на 1 м ³ сточной воды, л
1	1
2	2
3	3
4	4
5	5

Рассчитанный объем рабочего раствора диоксида хлора добавляют к резервуарам с очищенной сточной водой (если есть перемешивание, к резервуарам со сточной водой можно добавлять рассчитанную массу твердого препарата), экспозиция дезинфекции составляет 1-2 часа. Можно дозировать рабочие растворы диоксида хлора к проточной сточной воде (в трубу) при наличии дозирующих установок с последующим отстаиванием.

Следует отметить, что при отстаивании обеззараженной сточной воды (8-24 часа) концентрация хлоритов уменьшается, а микробиологическое качество сточной воды улучшается.

Необходимой предпосылкой использования твердых препаратов диоксида хлора является наличие положительного заключения государственной санитарно-эпидемиологической экспертизы на применение их в этой области.

4.5 Дезинфекция диоксидом хлора водоочистного оборудования, фильтрующих материалов, сорбентов [5, раздел 1]

Гигиенические требования к воде, очищенной в водоочистном оборудовании (ВОУ), нормируются документами Госстандарта, Министерства здравоохранения и техническими условиями или технической документацией [97]. Несоответствие качества очищенной воды по санитарно-химическим и/или санитарно-микробиологическим показателям является основанием для проведения дезинфекции всей системы или замены загрузок активного угля (АУ) в блоках адсорбционной очистки даже тогда, когда их ресурс по сорбционной емкости не исчерпан.

При микробном “обрастании” активного угля рекомендуется кипятить его, промывать растворами перекиси водорода (3-6 %), систему промывать раствором гипохлорита натрия в концентрации 200 мг/л. Такая процедура сложна, требует демонтажа/монтажа ВОУ, отдельной дезинфекции блоков и не гарантирует длительного эффекта.

Озон применяется для дезинфекции ВОУ [98], но длительного эффекта последствием не наблюдается.

Цель исследования состояла в гигиенической оценке дезинфекции (окислительной регенерации) угольных фильтров при микробном «обрастании»

растворами диоксида хлора, дезинфекции ВОУ в целом и предупреждения “обростания” активного угля.

Результаты изучения эффективности дезинфекции растворами диоксида хлора активных углей при их “обростании” микроорганизмами в лабораторных условиях приведены в табл. 4.4.5.

Полученные результаты показывают, что эффективность дезинфекции АУ зависит как от микробного загрязнения, так и от концентрации раствора диоксида хлора. При максимально зарегистрированном “обростании” АУ (ОМЧ > 60000 КОЕ/мл; индекс *Ps. aeruginosa* > 400 КОЕ/л) эффективное бактерицидное действие проявляет раствор диоксида хлора с концентрацией 10 мг/л. После промывания АУ водой концентрации хлоритов в воде после АУ не превышали 0,05 мг/л, улучшались санитарно-микробиологические показатели воды.

В натуральных условиях проводили дезинфекцию ВОУ, технологическая схема которых состояла из блоков механического фильтрования, адсорбции на АУ, УФ-обеззараживания. Применяли растворы диоксида хлора с концентрацией 2 - 10 мг/л. Промывание осуществляли объемами растворов диоксида хлора, которые соответствовали объемам воды для промывки системы в прямом и обратном направлениях. После промывания систему заполняли раствором диоксида хлора и оставляли на 10-16 час. Исследуемые показатели определяли в воде до и после дезинфекции (табл. 4.4.6).

Полученные данные свидетельствуют об эффективности апробированного способа обработки ВОУ. Следует отметить, что дезинфекция активированного угля растворами диоксида хлора с концентрациями 2-10 мг/л препятствует “обростанию” угольных фильтров на протяжении месяца их эксплуатации.

Таблица 4.4.5

Результаты дезинфекции активированного угля при микробном “обросании” растворами диоксида хлора (ДХ)

Концентрация ДХ, мг/л	ОМЧ, КОЕ/мл		Индекс <i>Ps. aeruginosa</i> , КОЕ/л	
	до (M±m)	после (M±m)	до (M±m)	после
1±0,1	700 ±50	50±10	12±2	<2
1±0,1	800 ±50	60±10	10±2	<2
2±0,1	1740 ±100	60±10	24±2	<2
2±0,1	2100±100	70±20	30±2	<2
4±0,1	5000±100	10±3	82±8	<2
4±0,1	8200±500	12±4	100±8	<2
6±0,1	12000±500	5±3	120±8	<2
6±0,1	14600±500	3±2	136±8	<2
8±0,1	20400±500	1 ±1	220±8	<2
8±0,1	24500±500	1 ±1	260±8	<2
10±0,1	62000±1000	2 ±1	440±16	<2
10±0,1	68000±1000	2 ±1	480±16	<2

Таблица 4.4.6
 Результаты дезинфекции блоков адсорбционной очистки с активированным углем при
 микробном “оброшении” растворами диоксида хлора (ДХ)

Доза ДХ, мг/л	ОМЧ, КОЕ/мл		Индекс БГКП, КОЕ/л		Индекс <i>Ps. aeruginosa</i> , КОЕ/л		Концентрация нитритов, мг/л	
	до	после	до	после	до	после	до	после
	2	2	0; 1	<3	<3	4	<2	0,016
5	125	0; 1	<3*	<3	24	<2	0,032	<0,002
6	700	0	15	<3	<2*	<2	0,086	0,002
8	4	0; 1	<3*	<3	180	<2	0,118	<0,002
8	15	0; 1	<3*	<3	240	<2	0,152	<0,002
10	110	0; 1	<3*	<3	СР	<2	0,754	<0,002
10	7200	118	СР	9	30	<2	0,612	0,104
10**	118	0; 1	9	<3	<2	<2	0,104	0,002
10	90	55	СР	27	<2*	<2	0,092	0,008
10**	55	0	27	<3	<2	<2	0,008	<0,002
10	300	40	СР	30	СР	24	0,956	0,105
50**	40	0	30	<3	24	<2	0,105	<0,002
10	220	45	СР	18	СР	<2*	0,908	0,078
80**	45	0	18	<3	<2*	<2	0,078	<0,002

Примечания: *рост кокковой микрофлоры на средах. **повторная дезинфекция

При обработке АУ растворами диоксида хлора с концентрациями 50-80 мг/л бактериостатическое действие сохраняется на протяжении 2 лет. В основе этого явления лежат процессы восстановления активированным углем диоксида хлора до хлоритов и адсорбции их на поверхности АУ, что не влияет на сорбционные свойства активированного угля [99].

Концентрация хлоритов после промывки АУ водой не превышала 0,05 мг/л.

В подавляющем большинстве случаев воду, которая очищена в ВОУ коллективного использования (киоски по реализации очищенной питьевой воды населению), хранят в цистернах питьевой воды. Так как очищенная вода не содержит остаточных концентраций окислителей, или незначительные концентрации озона (0,05-0,15 мг/л), то хранение ее в цистернах приводит к ухудшению санитарно-микробиологических показателей, в том числе к загрязнению плесневыми грибами и дрожжами.

Следовательно, цистерны необходимо периодически обрабатывать дезинфицирующими средствами с минимальными затратами времени и воды для промывания. Положительные результаты получены при дезинфекции цистерн хранения очищенной воды растворами диоксида хлора в концентрациях 0,4-1,0 мг/л (табл. 4.4.7).

Цистерны наполняли водой, вводили необходимый объем раствора диоксида хлору, выдерживали 2-3 часа, после чего дезинфицирующий раствор сливали, а цистерны наполняли очищенной водой.

Таблица 4.4.7

Результаты дезинфекции цистерн для хранения очищенной питьевой воды растворами диоксида хлора

Вода из цистерн для хранения очищенной питьевой воды	Санитарно-микробиологические показатели		
	ОМЧ, КОЕ/мл	Индекс БГКП, КОЕ/л	Индекс <i>Ps. aeruginosa</i> , КОЕ/л
До дезинфекции	25; 30	<3	40
После дезинфекции	1; 0	<3	<2
До дезинфекции	10; 15	90	<2
После дезинфекции	1; 0	<3	<2
До дезинфекции	560; 580	СР	СР
После дезинфекции	1; 0	<3	<2
До дезинфекции	1000; 1200	270	СР
После дезинфекции	1; 0	<3	<2

Примечание: СР – сплошной рост

Для изучения фунгицидного действия диоксида хлора проведены модельные эксперименты на культуре пивных дрожжей. Установлено, что дозы диоксида хлора 0,4-1,0 мг/л эффективны при высоких уровнях контаминации модельных растворов дрожжами и проявляют пролонгированное фунгицидное действие на протяжении 24 часов (табл. 4.4.8).

Таким образом, диоксид хлора следует рассматривать как эффективное средство дезинфекции фильтрующих материалов, оборудования и поверхностей.

Таблица 4.4.8

Результаты исследования фунгицидного действия диоксида хлора (ДХ)

Уровни контаминации дрожжами модельных растворов, КОЕ/мл	Доза ДХ, мг/л	Уровни контаминации дрожжами модельных растворов, КОЕ/мл после обеззараживания ДХ	
		Через 1 час	Через 24 часа
30 ± 1	0,4	5 ± 1	1 ± 1
47 ± 3	0,4	6 ± 1	2 ± 1
110 ± 5	0,5	0	0
1280 ± 7	0,8	4 ± 1	2 ± 1
4500 ± 25	1,0	8 ± 2	3 ± 1

Проанализировав главный, технологический, раздел этой книги, представляется целесообразным сделать следующие выводы.

1. Общая характеристика и опыт применения диоксида хлора в технологиях водоподготовки свидетельствуют о гигиенической и технологической адекватности данного средства очистки и обеззараживания воды.

2. Исследована эффективность обеззараживания воды диоксидом хлора и вероятность образования побочных продуктов дезинфекции на разных стадиях технологического процесса подготовки питьевой воды из поверхностных и подземных источников. Изучены зависимости “доза-время-эффект” процессов обеззараживания и образование хлоритов. Образование хлоритов при обеззараживании воды диоксидом хлора зависит от химического состава воды, ее микробного

загрязнения, введенной концентрации диоксида хлора и времени определения хлоритов.

3. Диоксид хлора в дозах 0,1-0,5 мг/л, которые апробированы для вторичного обеззараживания воды из поверхностных и подземных водоисточников, проявляет высокие бактерицидное действие, вирулицидную активность, улучшает органолептические свойства воды, не приводит к образованию тригалометанов и превышению ПДК побочных продуктов дезинфекции (хлоритов).

4. Преокисление природной воды дозами диоксида хлора 0,8-1 мг/л с последующими стадиями очистки (коагуляция, отстаивание, фильтрация через скорые песчаные фильтры) при максимально неблагоприятных условиях (мутности 30 мг/л и индексе БГКП >2700 КОЕ/л) обеспечивает соответствие воды после очистки гигиеническим нормативам по санитарно-микробиологическим, санитарно-вирусологическим и санитарно-химическим показателям. Стадии коагуляции, отстаивания, фильтрации через скорые песчаные фильтры снижают концентрацию хлоритов на 10-12 %.

5. Представляется необходимым рекомендовать способ обеззараживания диоксидом хлора бытовых сточных вод в системах водоотведения небольших населенных пунктов, локальных объектов, в том числе объектов транспорта, а также тех, сточные воды которых представляют эпидемическую опасность (инфекционные больницы).

6. Результаты изучения дезинфекции диоксидом хлора фильтрующих материалов и водоочистного оборудования позволяют прийти к выводу о возможности эффективного применения данной технологии в практике водоснабжения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Марзеев А.Н. Коммунальная гигиена. М.: Медгиз. 1951. 620 с.
2. Руководство по гигиене водоснабжения. Под ред. С.Н.Черкинского. М.: Медицина, 1975. 328 с.
3. Myhrstad J. A., Samdal J. E. Behavior and determination of chlorine dioxide. *J. AWWA*. 1969. 61(3). P. 205-208.
4. Доливо-Добровольский Л.Б., Кульский Л.А. Химия и микробиология воды. Киев: Вища школа. 1971. 264 с.
5. Кульский Л.А. Теоретические основы и технология кондиционирования воды. Киев. Наукова думка. 1971. 562 с.
6. Дегремон. Технические записки по проблемам воды. Под ред. Т.А.Карюхиной, И.Н.Чурбановой. М. Стройиздат. 1983. Т.1, 2. 1064 с.
7. Руководство по контролю качества питьевой воды. 2-е изд. Том 1. Рекомендации. Женева: Изд-во ВОЗ, 1994. 258 с.
8. Singer Ph.C. Formation and Control of Disinfection By-Products in Drinking Water. Denver. AWWA. 1999. 424 p.
9. Water Chlorination: Principles and Practices. AWWA Manual M20. AWWA. Denver, CO. 1999. 980 p.
10. White G.C. Handbook of Chlorination and Alternative Disinfectants. Fourth Edition. San Francisco. CA. 1999. 1590 p.
11. Francesconi A., Longhi A. Chlorine Dioxide as Alternative Disinfectant in Drinking Water Treatment. *H₂O-China*. 2001. № 6. P. 46 -63.
12. Disinfection and Disinfection By-products; Special Subject 5: Comparative Study of Disinfectants for

- Water Supply. Y. Magara et al. Conf. Proc. «20th Intern. Water Supply Congress and Exhibition». AWWA. 1998. P. 511-516.
13. Einsatz von Chlordioxid in der Wasseraufbereitung. *Brauindustrie*. 1988. 73(8). 816-818.
 14. Rupp C.H. Chlordioxid - Eine Alternative zur Chlorung bei der Wasseraufbereitung. *Haustechn., Bauphys., Umwelttechn.* 1983. 104(6). 278, 351-353.
 15. Ollos P. Klór-dioxid alkalmazása az ivóvíztisztításban. *Hidrol. közl.* 1986. 66(3). 181-186.
 16. Schalekamp M. Pre- and intermediate oxidation with ozone, chlorine and chlorine dioxide. *Water Supply*. 1986. 4(1). P. 499-522.
 17. Steller R. Qualité et traitement de l'eau de boisson distribuée dans les villes de Neuchâtel et de la Chaux-de-Fonds. *Gas – Wasser- Abwasser*. 1987. 67(9). 569-586 .
 18. Van Dijklooyard A.M., Wondergem E. Toepasbaarheid van chloordioxyde bij de desinfectie van drinkwater in Nederland. *Tijdschr. watervoorz. en afvalwaterbehandel.* 1988. 21(12). 322-326, 309, 319.
 19. Bilozor S. Stan prac ba-dawczych nad zagadnieniem trojhalometanow w Polsce. *Biul. Inst. gosp. przestrz. i komun.* 1987. 13(11-12). P. 34-38.
 20. Dore M., Pouillot M., Dornat M. L'utilisation du bioxyde de chlore dans le traitement des eaux potables. *Eau, ind., nuisances*. 1991. № 145. C. 66-78.
 21. Committee Report - Disinfection at Large and Medium-Size Systems. AWWA Water Quality Division Disinfection Systems Committee. *J.AWWA*. 2000. V. 92(1). P.32-43.
 22. Шевелев Ф.А., Орлов Г.А. Водоснабжение больших городов зарубежных стран. М. Стройиздат. 1978. 351 с.

23. Герасимов Г.Н. Обеззараживание коммунальных питьевых вод: необходимость и возможности. *Водоснабжение и санитарная техника*. 2000. № 10. С.32-36.
24. Корженяк И.Г., Ромашин О.П., Миркис В.И. Применение диоксида хлора в качестве дезинфицирующего средства для обработки воды. *Вод. и сан. техника*. 1997. № 10. С.10-13.
25. Псахис Б.И. Диоксид хлора в водоподготовке: за и против. *Информационный бюллетень АВТ*. 2003. Вып. 5. С. 65-78.
26. Псахис Б.И., Псахис И.Б. Применение диоксида хлора в обработке воды. *Вісник ОДАБА*. 2003. Вип.11. С.184-189.
27. Determining Disinfection Needs. W. Bellamy et al. *J. AWWA*. 2000. V.5. P. 44-52.
28. White C. Disinfection: Present and Future *AWWA*. *J. AWWA*. 1974. V.66(12). P. 689-690.
29. Mounsey R.J., Hagar M.C. Taste and Odor Control With Chlorine Dioxide. *J. AWWA*. 1946. V. 38(12). P. 1053-1059.
30. Synan J.F., MacMahon J.D., Vincent G.P. Chlorine Dioxide-A Development in Treatment of Potable. *Water W.W. Sew.* 1944. V. 91(5). P. 423-428.
31. Шевченко М.А. Перспективы использования окислителей в технологии обработки воды. *Химия и технология воды*. 1980. Т.2(5). С. 440-449.
32. Walker G.S., Lee T. , Aieta E. M. Chlorine Dioxide for Taste and Odor Control. *J. AWWA*. 1986. V.78(3). P. 84-93.
33. Kolter K. Die Aufbereitung von Ruhrwasser im Wasserwerk Witten der Gelsenwasser AG. *GWF. Wasser/Ab-wasser*. 1985. 126(5). 227-233.

34. Dwarkanath A., Rominson J., Millard P. Sity uses two-pronged strategy for THM control. *Public Works*. 1986. V.117(6). P.60-61.
35. Augenstein H.W. Use of Chlorine Dioxide to Disinfect Water Supplies. *J. AWWA*. 1974. V. 66(123). P. 716-717.
36. Control of Trihalomethanes for Taste and Odor at Galveston County Water Authority. G.L. Myers et al. 1986. Proc. Annual Meeting. AWWA. P. 1667-1675.
37. Коорите А. К применению двуокиси хлора в процессе очистки природной воды. *Ученые записки Тартуского госуниверситета. Труды по химии*. 1972. Т.8. С.58-61.
38. Duchesne D., Lafrance P. L'emploi du bioxyde de chlore à ville de lavai. *Sci. et techn. Eau*. 1987. V.20(1). P. 12, 13, 15, 19.
39. The Use of ClO₂ : Case Study of Laval. P. Lafrance et al. Proc. Intern. Symp. Chlorine Dioxide: Drinking Water Issues. AWWA. 1998. P.147- 162.
40. Limoni B., Teltsch B. Chlorine dioxide disinfection of drinking water – an evaluation of a treatment plant. *Wat. Res*. 1985. V.19(12). P.1489-1495.
41. Lienhart R. L'utilisation du bioxyde de chlore dand le traitement de l'eau potable. *Eau, ind., nuisances*.1988. № 118. 27-28.
42. Study of indigenous virus removal at different stages in a drinking water plant treating river water. F. Agbabica et al. *Water. Sci. Technol*. 1985. V.17(10). P. 211-218.
43. Wahlroos G. Försök med dubbelkoagulering av svårbehandlat råvatten i Åbo stad. *Vatten*.1984. 40(1). 46-52.
44. Dvenat M., Pouiltot M. L'action du dioxyde dechlore en préoxydation et en désinfection des eaux. *Eau, ind., nuisances*.1994. № 172. P.44-48.

45. Maintaining quality without a disinfectant. D. Kooij et al. *J. AWWA*. 1999. V. 91(1). P. 55-64.
46. Enhanced Disinfection for New York City Using Chlorine, Ozone and Chlorine Dioxide. J.A. Herzner et al. *Conf. Proc.: 1999 Ann, Conf. Proc. AWWA, Chicago, Il.* 1999. 26 p.
47. Experiences with the use of chlorine dioxide and potassium permanganate preoxidants for trihalomethane and manganese control. M. A. Carlson et al. *Annu. Conf. Denver (Colo)*, 1986. P. 319-345.
48. Savoir R., Romnee L., Masschelein W.J. Evaluation du bioxyde de chlore comme moyen limitant la formation de dérivés organohalogénés. *Aqua*. 1987. № 2. P. 114-117.
49. Chlorine Dioxide Regeneration in Distribution Systems. D.J. Donovan et al. *Ann. Conf. Proc. AWWA, Water Quality. AWWA*, 1999. P. 833-863.
50. Орлов С.В. Опыт внедрения технологии обеззараживания питьевой воды диоксидом хлора в системе централизованного хозяйственно - питьевого водоснабжения г. Нижнего Тагила. Тез. докл. VI Междунар. конгресса “Вода: экология и технология” (ЭКВАТЭК-2004). М. Сибико Инт. 2004. С.514-515.
51. The Removal of Chlorite Ion and Chlorate Ion from Drinking Water. B. Sloomackers et al. *Proc. Conf. Workshop on Chlorine Dioxide: Scientific, Regulatory and Application Issues. AWWA, Denver, CO.* 1999. 26 p.
52. Uso combinate di biossido di doro e carbone attivo granulare Centrale di potabilizzazione di Pontelagoscuro. *Inquinamento*. 1986. 28(3). 48-53.
53. Schalekamp M. Verminderung der hygienisch bedenklichen Chlorverbindungen bei richtiger

- Anwendung der Vorund Zwischenoxidation mit Ozon, Chlor und Chlordioxid. *Gas-Wasser-Abwasser*. 1986. 66(1). 5-21.
54. QMRA of adenovirus in drinking water at a drinking water treatment plant using UV and chlorine dioxide disinfection. J. Schijven et al. *Water Research*. 2019. V. 158. P. 34-45.
 55. Inactivation of particle-associated Escherichia coli with chlorine dioxide. T. Lin et al. *Water Science and Technology: Water Supply*. 2017. V.17(1). P. 151-160.
 56. How can drinking water treatments influence chlorine dioxide consumption and by-product formation in final disinfection? S. Sorlini et al. *Water Science and Technology: Water Supply*. 2016. N.2. P. 333-346.
 57. Influence of drinking water treatments on chlorine dioxide consumption and chlorite/chlorate formation. S. Sorlini et al. *Water Research*. 2014 V. 54. P. 44-52.
 58. Modeling and analysis of chlorine dioxide, chlorite, and chlorate propagation in a drinking water distribution system. S. Sorlini et al. *Journal of Water Supply: Research and Technology – Aqua*. 2016. V. 65 (8). P. 597-611.
 59. Вода питна. Гігієнічні вимоги до якості води централізованого господарсько-питного водопостачання. ДСанПіН. Затверджено наказом Міністерства охорони здоров'я України від 23 грудня 1996 р. № 383. Зареєстровано в Міністерстві юстиції України 15 квітня 1997 р. за № 136 / 1940. Київ: МОЗ України. 1996. 21 с.
 60. Петренко Н.Ф. Гигиеническая оценка обеззараживания питьевой воды диоксидом хлора в портах. *Вісник морської медицини*. 2001. № 1(13). С. 92-97.

61. ГОСТ 2761 – 84. Источники централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения. Гигиенические, технические требования и правила выбора. С изменением № 1. М. Госстандарт. 1989. 14 с.
62. Петренко Н.Ф. Санитарно-гигиеническая оценка применения диоксида хлора для обработки воды из поверхностного водоисточника г. Алушта. *Гигиена населенных мест*. 2001. Вып. 38(1). С. 211-216.
63. СанПиН 2.1.4.027–95 Зоны санитарной охраны источников водоснабжения и водопроводов хозяйственно-питьевого назначения.
64. СНиП 2.04.02–84 Водоснабжение. Наружные сети и сооружения.
65. Петренко Н.Ф. Гігієнічна оцінка застосування діоксиду хлору для знезаражування води із підземних джерел. *Актуальні проблеми сучасної медицини*. 2002. Т.2(1). С.62-64.
66. Петренко Н.Ф., Мокиенко А.В., Бадюк Н.С. Обеззараживание воды централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения г. Севастополя диоксидом хлора. Перспективы внедрения. *Гигиена населенных мест*. 2005. Вып. 46. С. 75-82.
67. Використання діоксиду хлору у технології підготовки питної води на Дніпровському водопроводі м. Києва. В.О. Прокопов та ін. *Довкілля та здоров'я*. 2018. № 4. С. 15-19.
68. Санітарно-епідеміологічний нагляд за знезаражуванням води у системах централізованого господарсько-питного водопостачання діоксидом хлору: методичні рекомендації МР 2.2.4-147-2007. Київ, 2007. 23 с.

69. Dose-Response Comparisons for Chlorine and Chlorine Dioxide in Disinfection of Wastewater. E. M. Aieta et al. *Water Chlorination: Environmental Impact and Health Effects*. 1980. V.3. P.311-320.
70. Bell J. B., Smith D. W. Wastewater disinfection: evaluation of significant factors. *Environ. Technol. Let.* 1982. V.3(7). P.319-328.
71. Berg J.D., Aieta E.M., Roberts P.V. Effectiveness of Chlorine Dioxide as a Wastewater Disinfectant. Progress in Wastewater Technology. EPA 600/9-79-018. Cincinnati, Ohio. 1979.
72. Narkis N., Kott Y. Comparison between chlorine dioxide and chlorine for use as a disinfectant, of wastewater effluents. *Water Science and Technology*. 1992. V.26(78). P. 1483-1492.
73. Chlorine Dioxide for Wastewater Disinfection: A Feasibility Evaluation. P.V. Roberts et al. EPA 600/52-81-092. Cincinnati, Ohio. 1981.
74. Сыркина И. Г., Ульяновкина Г. С., Абрамова В. И. Дезинфицирующие средства. Обз. инф. НИИ техн. - экон. исслед. Хим. пром – сть. Серия хлор. пром-сть. М.1986. 88 с.
75. Про затвердження Державних санітарних правил планування та забудови населених пунктів. Наказ МОЗ України N 173 від 19.06.96. Зареєстровано в Міністерстві юстиції України 24 липня 1996 р. за N 379/1404. Режим доступу: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0379-96#Text>
76. Про затвердження Державних санітарних правил розміщення, улаштування та експлуатації оздоровчих закладів. Наказ МОЗ України N 172 від 19.06.96. Зареєстровано в Міністерстві юстиції України 24 липня 1996 р. за N 378/140 Режим

доступу: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0378-96>

77. Uso del biossido di cloro nella disinfezione delle acque reflue di depuratori civili: recenti esperienze. S. Monarca et al. *Inquinamento*. 1992. N 5. P. 110-116.
78. Espenenza di disinfezione di acque provenienti da trattamenti di depurazione. S. Monarca et al. *Inquinamento*. 1996. N 6. P.83- 88.
79. Disinfection of advanced wastewater treatment effluent by chlorine, chlorine dioxide and ozone. Experiments using seeded poliovirus. R. Warriner et al. *Wat. Res.* 1985. V.19(12). P. 1515-1526.
80. Comparison of chlorine and chlorine dioxide in wastewater disinfection. E. M. Aieta et al. *J. Wat. Pollut. Control Fed.* 1980. N 52. P. 810-822.
81. Longley L. E., Moore B. E., Sorter C. A. Comparison of chlorine and chlorine dioxide as disinfectants. *J. Wat. Pollut. Control Fed.* 1980. N 52. P. 2098-2105.
82. Le dioxyde de chlore, un oxydant efficace pour la désinfection des eaux résiduaires urbaines. M. Dernet et al. *Eau, ind., nuisances*. 1997. N 204. P. 63-70 .
83. Longley L. E., Moore B. E., Sorter C. A. Disinfection efficiencies of chlorine and chlorine dioxide in a gravity flow contactor. *J. Wat. Pollut. Control Fed.* 1982. N 54. P. 140-145.
84. Disinfection of effluent by combinations of equal doses of chlorine dioxide and chlorine added simultaneously over varying contact times. A. Katz et al. *Wat. Res.* 1994. V. 28(10). P. 2133-2138.
85. Effect of suspended solids on wastewater disinfection efficiency by chlorine dioxide. N. Narkis et al. *Wat. Res.* 1995. V. 29(4). P. 1207-1209.
86. Lechevallier M.W., Cawthon C.D., Lee R.G. Factors Promoting Survival of Bacteria in Chlorinated Water

- Supplies. *Appl. environ. microb.* 1988a. V. 54(3). P. 649-654.
87. Lechevallier M.W., Cawthon C.D., Lee R.G. Inactivation of biofilm bacteria. *Appl. environ. microb.* 1988b. V. 54(12). P. 2492-2499.
88. Lauer W. C., Rogers S. E., Ray J. M. Denver's potable water reuse project current status. Future Water Reuse. Proc. 3rd Symp. Denver, Colo. 1985. V. 1. P. 316-336.
89. Lauer W. C., Lohman S. R., Rogers S.E. Experience With Chlorine Dioxide at Denver's Reuse Plant. *J. AWWA.* 1986. V.78(6). P.79-87.
90. Петренко Н.Ф. К обоснованию применения диоксида хлора в системах водоснабжения и водоотведения объектов транспорта. Мат-лы Междунар. науч. - практ. конф. государств-членов СНГ "Государственный санитарно-эпидемиологический надзор на транспорте". 2002. С. 243-247.
91. Петренко Н.Ф., Мокиенко А.В. К обоснованию применения диоксида хлора для обеззараживания бытовых сточных вод. *Довкілля та здоров'я.* 2004. №1. С.14-17.
92. Диоксид хлора как средство обеззараживания сточных вод (обзор литературы и собственных исследований). Н. Ф. Петренко и др. *Гигиена населенных мест.* 2007. Вып. 50. С. 60-65.
93. Внедрение технологии бессточного замкнутого оборотного водоснабжения ОАО «Запорожжокс». Г.С. Пантелят и др. *Водоснабжение и санитарная техника.* 2000. № 12. С.13-14.
94. Данілішин Б. М., Дмитрієва О. О. Державна цільова екологічна «Програма упорядкування водовідведення в населених пунктах України» як основний документ перспективного розвитку

- водокористування в країні. *Вода і водоочисні технології*. 2006. №3. С.17-22.
95. Про затвердження Державних санітарних правил планування та забудови населених пунктів : Наказ МОЗ України № 173 від 19.06.96 : зареєстр. в Мін. юстиції України 24. 07. 1996. К., 1996. 56 с.
96. Знезараження стічних вод локальних систем водовідведення, у тому числі на об'єктах транспорту, твердими препаратами діоксиду хлору. Н.Ф. Петренко та ін. Інформаційний лист про нововведення в системі охорони здоров'я. Укрмедпатентінформ. № 221.2013. 4 с.
97. СанПіН № 01.2.002-93 Гігієнічна оцінка водоочисних пристроїв, призначених для застосування в практиці питного водопостачання. К. МОЗ України. 1993. 18 с.
98. Инструкция по применению озона для обеззараживания технологического оборудования в локальных системах водоподготовки. Санитарно - гигиенические и технологические требования. Утв. Гл. врачом Одесской обл. СЭС. Одесса. 2000. 21 с.
99. Петренко Н.Ф. Спосіб дезінфекції активованого вугілля. Деклараційний патент на винахід. 54905А. С02F1/72. 17.03.2003. Бюл. № 3.

РАЗДЕЛ 5

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ДИОКСИДА ХЛОРА В ВОДОПОДГОТОВКЕ

Экологические критерии концептуального подхода к проблеме обеззараживания воды физико-химическими методами и диоксидом хлора, в частности, должны, по мнению авторов [1-3], учитывать следующее:

- возможность неблагоприятного влияния на окружающую среду и процессы естественного самоочищения водоемов;
- вероятность появления новых, резистентных и/ли высоковирулентных штаммов микроорганизмов, способных нарушить равновесие естественных микробных биоценозов;
- вероятность потенцирования неблагоприятных эффектов, связанных с появлением новых, более токсичных для окружающих экосистем химических веществ;
- опосредованное возможное отрицательное влияние средств обеззараживания на человеческую популяцию в целом через измененную природную среду.

Проблема экологической безопасности диоксида хлора, хлоритов и хлоратов недостаточно освещена и различными авторами трактуется по-разному.

В аналитической статье [4] приведены противоречивые данные из различных источников в отношении токсичности диоксида хлора для водных организмов: некоторые исследователи утверждают, что диоксид хлора в несколько раз токсичнее хлора и его побочных продуктов; по другим данным, токсический эффект применения диоксида хлора отсутствует.

Мы склонны считать более правомочной вторую точку зрения относительно низкой токсичности диоксида

хлора и его побочных продуктов (хлоритов и хлоратов) для водной биоты. Это подтверждается, в том числе, следующими данными.

Согласно [5], значения LC_{50} диоксида хлора для мальков и молодняка миног и луфаря в 2-4 раза ниже, чем хлора.

В работе [6] исследовали токсический эффект диоксида хлора в концентрации от 2,5 мкг/л до 250 мг/л на бурые водоросли, морского ежа и рыбу паралабракс, находящихся на ранних стадиях развития. Эти гидробионты относятся к категории наиболее чувствительных к действию ксенобиотиков. Токсическое действие оценивали по степени влияния диоксида хлора на прорастание и длину зародышевой трубочки у водоросли, появление аномалий у ежа и выживаемость мальков рыбы. Установлено, что только высокие концентрации диоксида хлора оказывали токсический эффект на водоросли и ежа. Выживаемость мальков изменялась незначительно.

В другом исследовании [7] диоксида хлора тестировали на взрослых мидиях при однократной, прерывистой или постоянной обработке. Показано, что прерывистое ежедневное введение в воду диоксида хлора в концентрациях 1-5 мг/л в течение 28 дней не инициирует смертность взрослых мидий.

Согласно мнению авторов работы [8] в настоящее время проблема хлоритов и хлоратов как загрязнителей окружающей среды представляется более важной по сравнению с их образованием как побочных продуктов дезинфекции диоксида хлора.

В работе [9], выполненной в рамках программы US EPA по определению критериев экологического риска (ERC), представлены данные о влиянии хлоритов на представителей 12 семейств гидробионтов. Установлено, что медианные летальные концентрации (LC_{50}) для

хлорита колебались от 0,27 мг/л для *Daphnidae* до 208,76 мг/л для *Salmonidae*. *Daphnidae* были наиболее чувствительными гидробионтами: для них LC₅₀ в 44 раза ниже, чем у наиболее чувствительных представителей следующего семейства, *Hyalellidae* (LC₅₀=1,19 мг/л) и в 214 раз ниже, чем у наиболее чувствительных представителей семейства рыб *Ictaluridae* (LC₅₀=5,79 мг/л).

В опытах с радужной форелью (*Oncorhynchus mykiss*) было установлено, что LC₅₀ хлорита для молоди была на уровне 2,2 мг/л, а для взрослых особей – 8,3 мг/л [10].

До недавнего времени значимость хлората как токсиканта являлась минимальной. Настолько, что Руководство по контролю качества питьевой воды ВОЗ в редакции 1994 года [7, раздел 4] трактовала это как отсутствие данных для нормирования содержания хлората в питьевой воде. Эта позиция нашла отражение в нормировании хлората в документах [12 -14]: ПДК хлората натрия для воды водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования установлена на уровне 20 мг/л по органолептическому признаку вредности, то есть это соединение относится к 3-му классу опасности.

Однако, в последние годы наблюдается переоценка взглядов о токсических эффектах хлората по отношению к теплокровным и человеку. Например, применение инновационного метода приоритизации опасности побочных продуктов дезинфекции питьевой воды на основе их потенциального влияния на здоровье населения [15] позволило выделить хлорат в числе других соединений, например, нитрозодиметиламины и четыреххлористый углерод, в группу наибольшего потенциального риска. Вышеизложенное нашло отражение в рекомендованном уровне ВОЗ во всех последующих

изданиях Руководства (2004, 2011, 2017 годы) – 0,7 мг/л [16-18].

Следует отметить, что связывать появление хлората в питьевой воде исключительно с диоксидом хлора было бы некорректно. Особенно, если учесть мнение авторов работы [8], согласно которому проблема хлоритов и хлоратов как загрязнителей окружающей среды представляется более важной по сравнению с их образованием как побочных продуктов дезинфекции диоксидом хлора. В качестве примера можно привести результаты идентификации хлората в хлорированной воде после ее обработки озоном [19], а также сведения о больших количествах хлората в готовом (максимально 260 000 мг/л) и электролитически полученном на месте потребления (1700 мг/л) гипохлорите натрия [20]. Согласно последним данным ВОЗ [18] хлорат является обычным побочным продуктом дезинфекции при обработке воды окислителями (гипохлорит натрия, хлорамины, диоксид хлора, озон).

Известно, что при обеззараживании воды диоксидом хлора количество образующегося хлората составляет не более 1 % от введенного диоксида хлора [4, 6, введение; 10, раздел 2; 22, раздел 3]. Разработка модели образования хлорита и хлората при окислительной обработке питьевой воды диоксидом хлора позволила дать весьма точный прогноз (60 % и 85 % соответственно) уровней их образования при достаточно высокой (>0,55) корреляции с исходными параметрами [21].

Несмотря на актуальность проблемы загрязнения воды хлоратами, в последнем отечественном нормативном документе, регламентирующем качество питьевой воды [22], нормирование хлората отсутствует.

Вышеизложенное определило цель настоящей работы, которая состояла в эколого-гигиенической оценке

хлорита и хлората как побочных продуктов при обеззараживании воды диоксидом хлора.

5.1 Исследования влияния хлоритов на морфофункциональные свойства многоклеточной зеленой водоросли *Ulva rigida* Ag. [23-27].

В доступной литературе отсутствуют данные о влиянии хлоритов на водоросли - макрофиты, что подтверждает правомочность проведения данного фрагмента исследований.

Как видно из характера динамики кривых суточного прироста массы и поверхности слоевищ, в период первых шести суток не наблюдалось четкой зависимости между концентрациями хлоритов и снижением ростовых процессов. Лишь на 7-е – 9-е сутки показатели прироста как массы, так и поверхности оказались ниже контрольных значений (рис. 5.1, 5.2).

Расчет средних значений суточных приростов за 9-ти суточный период показал, что достоверное снижение (перекрытие интервала ошибки среднего значения) прироста массы таллома ульвы, по сравнению с контролем, начиналось с концентрации 0,5 мг/л. Морфологические реакции талломов имели менее выраженный характер и достоверное снижение прироста поверхности слоевища (табл. 5.1).

Сравнительный анализ интенсивности снижения прироста массы и поверхности по сравнению с контролем за 9 - ти суточный период эксперимента показал, что биологически значимые значения снижения ростовых показателей макрофита, которые достигают 30 %, наблюдаются, начиная с концентрации 1,0 мг/л.

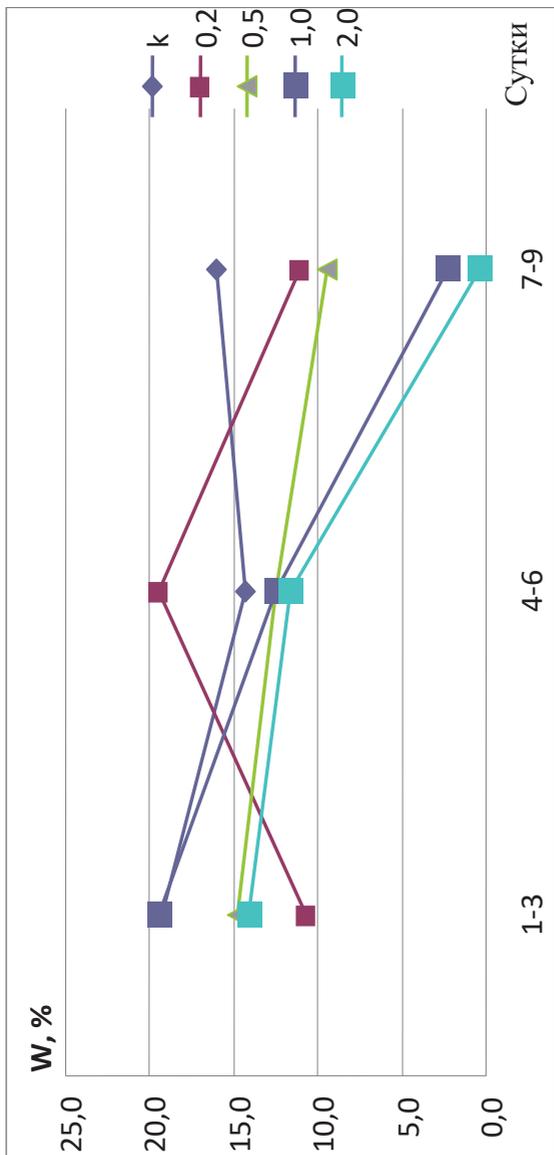


Рис. 5.1 Динамика суточного прироста массы (W) талломов *Uva rigida* в контроле (k) и при воздействии хлоритов в концентрациях 0,2; 0,5; 1,0; 2,0 мг/л

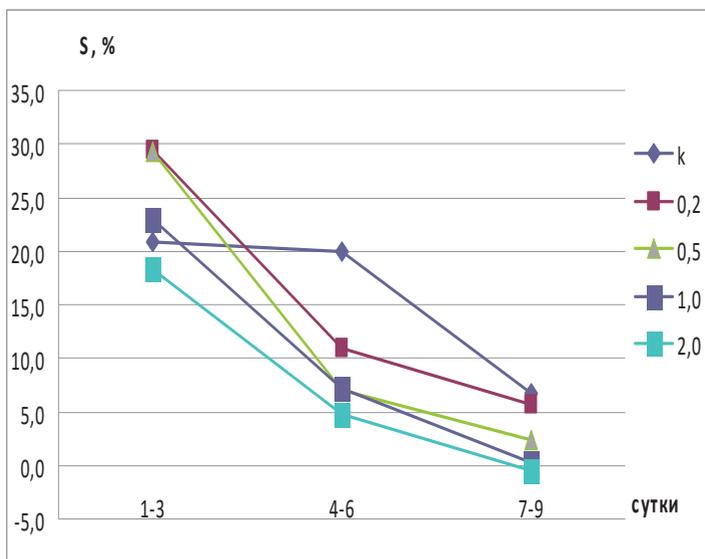


Рис. 5.2 Динамика суточного прироста поверхности (S) талломов *Ulva rigida* в контроле (k) и при воздействии хлоритов в концентрациях 0,2; 0,5; 1,0; 2,0 мг/л

Таблица 5.1

Среднесуточный прирост массы (W) и поверхности (S) таллома *Ulva rigida* при различных концентрациях хлоритов

Концентрация хлоритов, мг/л	W, %	S, %
Контроль	16,5±2,11	15,9±2,45
0,2	13,7±1,7	15,4±3,9
0,5	12,2±1,3	12,9±4,45
1,0	11,5±2,74	10,3±3,64
2,0	8,7±2,86	7,5±3,05

Концентрация 2,0 мг/л хлоритов, вносимая в водную среду, практически в 2 раза снижает ростовые показатели водоросли (рис. 5.3).

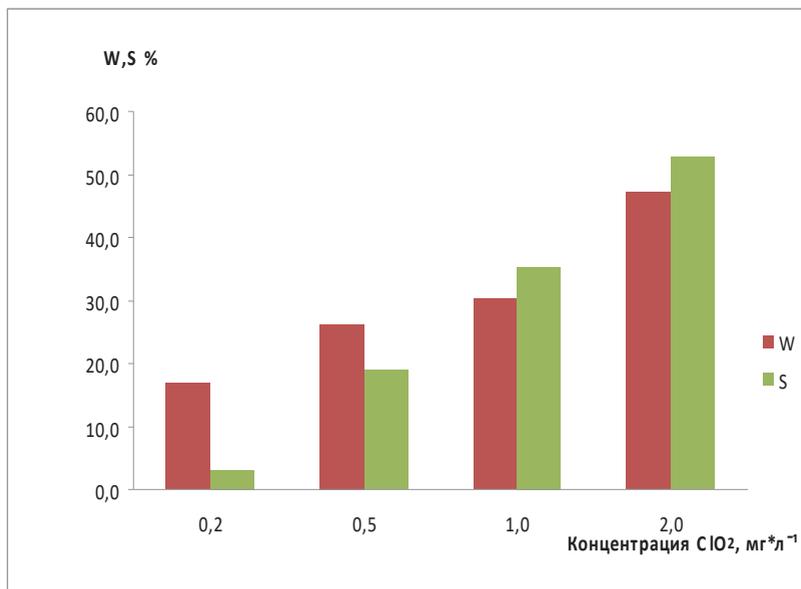


Рис. 5.3 Снижение прироста массы (W) и поверхности (S) талломов *Ulva rigida* по сравнению с контролем за девятисуточный период

Анализ изменения морфо - функционального показателя – удельной поверхности таллома, который отражает изменение экологической активности участка макрофитов в автотрофном процессе, показал, что значимое снижение этого показателя было зафиксировано лишь для концентрации хлоритов 2,0 мг/л (табл. 5.2).

Таблица 5.2

Изменение удельной поверхности талломов *Ulva rigida* в процессе эксперимента с воздействием хлоритов

Серии эксперимента	Удельная поверхность, м ² /кг
До начала эксперимента	45,14 ± 0,37
Контроль	44,04 ± 0,39
Концентрация 0,2 мг/л	44,68 ± 0,39
Концентрация 0,5 мг/л	44,49 ± 0,43
Концентрация 1,0 мг/л	44,79 ± 0,42
Концентрация 2,0 мг/л	42,66 ± 0,48

Таким образом, биологически значимое снижение ростовых показателей *U. rigida* наблюдается при концентрации хлоритов 1,0 мг/л, а удельной поверхности - 2,0 мг/л, что позволяет заключить следующее: для исключения токсического воздействия хлоритов в водных экосистемах с интенсивным развитием бентосных водорослей - макрофитов концентрации хлоритов в обеззараженных ДОХ сточных водах не должны превышать 1,0 мг/л.

Визуальная оценка клеточных органов таллома *Ulva rigida* для всех серий концентраций хлоритов (0,2; 0,5; 1,0 мг/л) не дала достоверных различий.

5.2 Исследования токсичности хлоритов для пресноводных и морских беспозвоночных *Daphnia magna* Straus и *Artemia salina* L. [24-28]

Исследования токсичности хлоритов для пресноводных и морских беспозвоночных проводили на следующих тест - объектах: *Daphnia magna* Straus и *Artemia salina* L.

Как известно, реакция живых организмов на действие токсических агентов проходит в четыре фазы: 1) безразличие; 2) стимуляция; 3) угнетение; 4) смерть [46]. Особенностью реагирования пресноводных и морских гидробионтов на действие хлоритов была задержка на первой фазе реагирования, а токсический эффект стал проявляться на вторые сутки экспозиции гидробионтов.

На график выводилась линейная регрессия в соответствии с уравнением: $y = ax + b$, где a — тангенс угла наклона линейной регрессии к оси абсцисс (угловой коэффициент линейной зависимости); b — координата точки пересечения линейной регрессии с осью, равной 5 пробитам; x — аргумент трендовой модели, равен величине 50 % смертности тест - объектов. Антилогарифм полученного значения линейной регрессии соответствовал медианной летальной концентрации LC_{50} (рис. 5.4, 5.5).

При подборе линии тренда в MS Excel автоматически рассчитывались значения величин R^2 , которые характеризует достоверность аппроксимации: чем ближе значение R^2 к единице, тем надежнее линия тренда аппроксимирует исследуемый процесс — показывает степень соответствия трендовой модели исходным данным, т. е. чем ближе R^2 к 1, тем точнее модель описывает имеющиеся данные. На представленных рисунках значения R^2 равно 0,7 для артемии и 1,0 для дафний. В случае с *A. salina* коэффициент аппроксимации меньше единицы. Вследствие этого расчетные логарифмы концентраций принимали отрицательные значения.

Экспонирование яйценосных самок в диапазоне концентрации хлоритов 2-9 мг/л в течение 24 час. приводило к абортированию яиц вследствие судорожных раздвиганий створок карапакса и поднимания постабдомена. На заключительных стадиях интоксикации

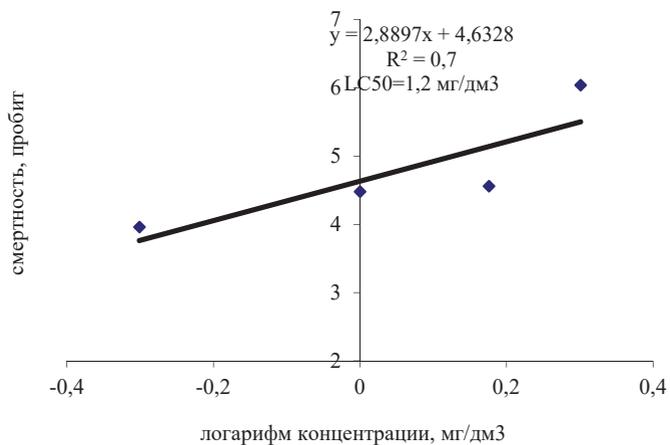


Рис. 5.4 Выживаемость науплиусов *A. salina* при воздействии хлоритов в концентрациях 0,2; 0,4 мг/л

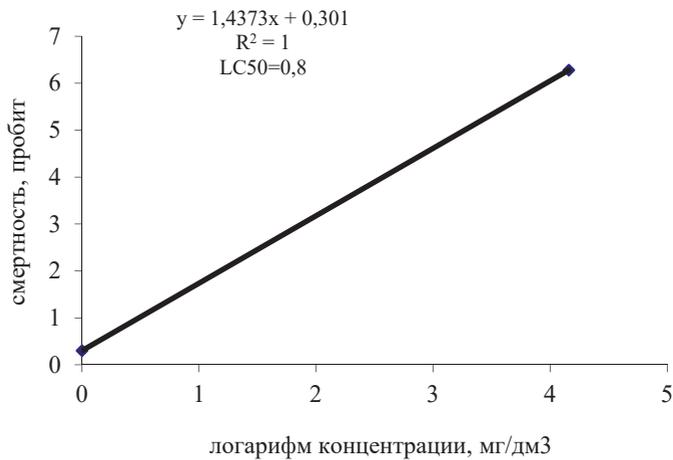


Рис. 5.5 Выживаемость партеногенетических самок *D. magna* при воздействии хлоритов с возрастанием концентрации

наблюдалось обесцвечивание пищевой трубки, рачки прижимали антенны к створкам карапакса.

В табл. 5.3 представлены сводные результаты определения токсикометрических показателей хлоритов для изученных тест-объектов: LC_0 – концентрация, не вызывающая токсического эффекта; LC_{50} – медианная летальная концентрация, приводившая к смертности 50% тест - объектов; LC_{100} – абсолютно летальная концентрация.

Таблица 5.3

Токсикометрические показатели хлоритов для науплиусов *A. salina* (экспозиция 72 час) и партеногенетических самок *D. magna* (экспозиция 96 час)

Тест-объект	Токсикометрические показатели, мг/л		
	LC_0	LC_{50}	LC_{100}
Науплиусы <i>A. salina</i>	0,2	1,2	4,5
Партеногенетические самки <i>D. magna</i>	0,5	0,8	2,0

Таким образом, медианная летальная концентрация LC_{50} хлоритов у коротко-циклических гидробионтов *A. salina* и *D. magna* составляет 1,2 и 0,8 мг/л соответственно.

5.3 Исследования токсичности хлоратов для коротко – циклических планктонных гидробионтов *Daphnia magna* Straus и *Nitocra spinipes* Bock [7, раздел 1].

В табл. 5.4 приведены результирующие токсикометрические показатели растворов хлората для тест - объектов. Расчеты проводили для уровня значимости 0,05. Стандартная ошибка для LC_{50} составила 1,4.

Таблица 5.4

Токсикометрические показатели хлората

Тест-объект	Экспозиция, час	Токсикометрические показатели, мг/л					
		LC ₀	LC ₁₀	LC ₁₆	LC ₅₀	LC ₈₄	LC ₁₀₀
<i>D. magna</i>	96	240	300	350	560	770	880
<i>N. spinipes</i>	48	250	300	370	590	820	930

Токсичность раствора хлората определяли по критерию величины максимального разведения, при котором регистрируется острый токсический эффект. Величиной, обратной данному разведению является балл интегральной токсичности (БТи), величина которого, рассчитанная методом пробит – анализа, для *D. magna* составляет 0,53 (рис. 5.6). Полученное значение сопоставимо с величиной LC₅₀, равной 0,56 г/л.

На рис. 5.7 представлены диапазоны минимальных и максимальных значений LC₅₀, а также LC₀ и LC₁₀₀. Как видно из представленных данных, LC₅₀ для *D. magna* и *N. spinipes* отличались незначительно.

На рис. 5.8 изображена диаграмма рассеивания выживаемости дафний в растворах хлората. Пунктирная линия соответствует доверительным интервалам для уровня значимости 0,05. Как следует, из представленного рисунка доверительные интервалы не перекрыты, что свидетельствует о статистически достоверных отличиях между остро - летальными значениями и концентрациями, не приводящими к гибели.

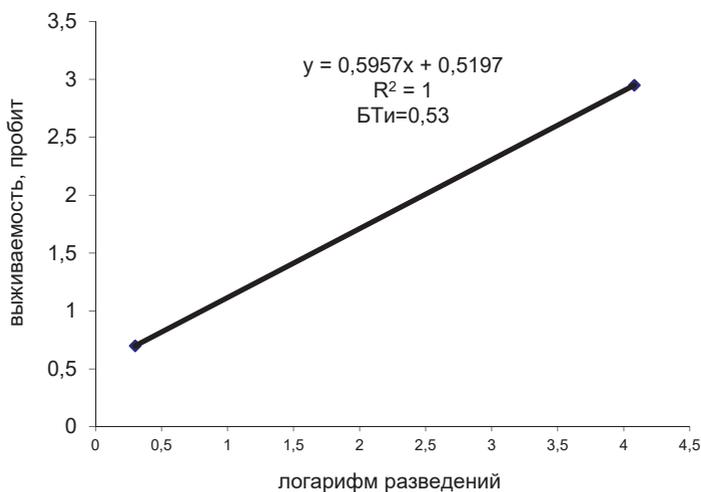


Рис. 5.6 Выживаемость *D. magna* в разведениях раствора хлората и балл интегральной токсичности (БТи)

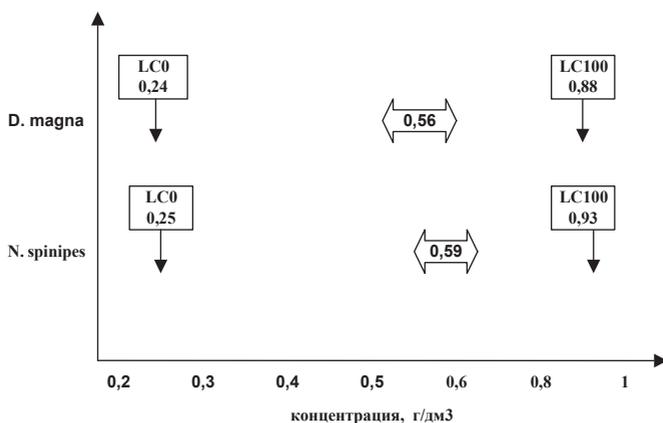


Рис. 5.7 Результирующие токсикометрические показатели хлората для тест-объектов

Результаты хронического эксперимента показали, что концентрация 500 мг/л раствора хлората обладает ярко выраженным токсическим эффектом для *D. magna*. Максимальная концентрация хлората для хронического опыта была выбрана 250 мг/л. В диапазоне концентраций 250 - 100 мг/л (табл. 5.5) отмечена хроническая токсичность, что выражалось в достоверном снижении плодовитости в пересчете на одну самку по сравнению с контролем, задержке продолжительности полового созревания и эмбрионального развития.

Таким образом, острая токсичность хлората (LC₅₀) для двух видов коротко-циклических гидробионтов *D. magna* и *N. spinipes* практически идентична и составляет 560 и 590 мг/л соответственно; хлорат в концентрации 100 - 250 мг/л оказывает достоверное (P<0,05) токсическое воздействие на репродуктивные параметры *D. magna* в хроническом эксперименте.

Оценка токсичности хлората по отношению к гидробионтам (микроорганизмы, водоросли, беспозвоночные и рыбы) показала следующие средние уровни E(L)C₅₀ для пресноводных и морских разновидностей: микроорганизмы - 38 583 мг/л; микроводоросли - 563 мг/л; беспозвоночные - 2442 мг/л; рыбы - 3815 мг/л. Следует отметить, что морские красные макроводоросли были нечувствительны к хлорату, тогда как определенные морские бурые макроводоросли (например, *Fucus sp.*) оказались исключительно чувствительными (острая токсичность <0,1 мг/л) [29].

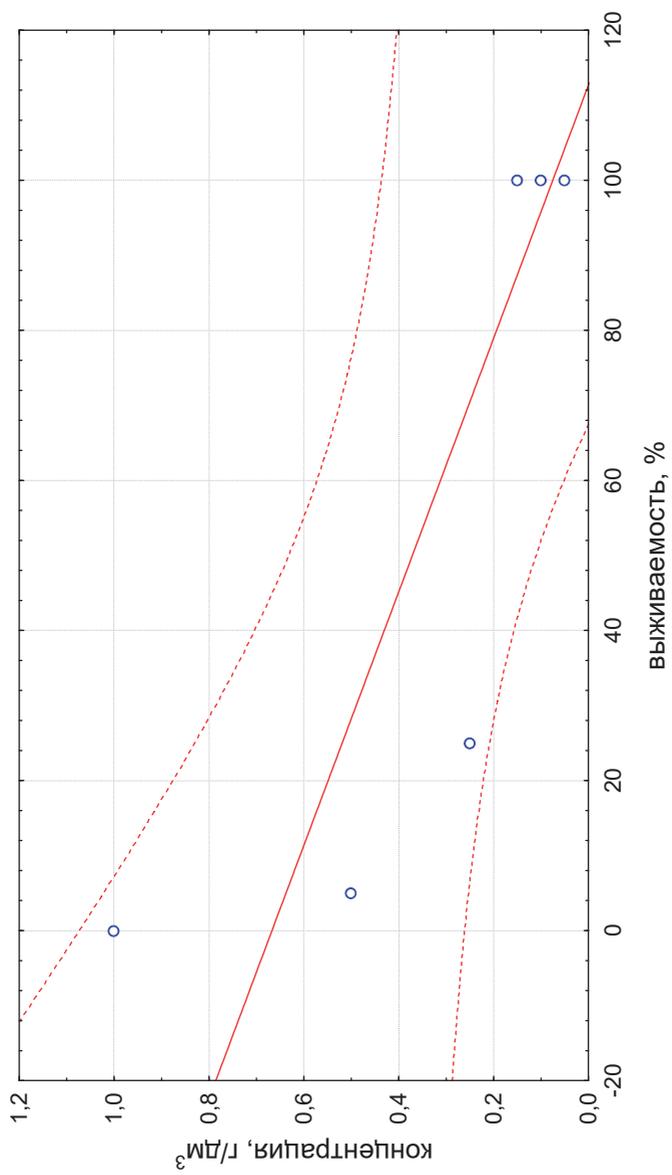


Рис. 5.8 Выживаемость *D. magna* в растворах KClO_3 , экспозиция 96 ч.

Таблица 5.5
 Влияние хлорага на репродуктивные параметры *D. magna* в хроническом эксперименте

Концентрация ClO ₂ , мг/л	Продолжительность полового созревания, сут	Продолжительность эмбрионального развития, сут	Количество пометов на одну самку, экз
	М +/-m	М +/-m	М +/-m
250	7,2±1,2*	3,5±0,3*	4,7±1,0*
200	6,9±1,1*	3,3±0,5*	4,9±1,3*
150	6,2±1,0*	2,9±0,4*	4,7±1,1*
100	6,0±1,4	2,6±0,2*	5,0±1,3*
75	5,7±0,7	2,55±0,2	5,1±0,5
50	5,8±0,3	2,49±0,4	5,2±0,2
25	5,8±0,5	2,44±0,3	5,2±0,4
10	5,8±0,4	2,44±0,1	5,2±0,3
Контроль	5,8±0,5	2,45±0,2	5,2±0,4

* - достоверность отличий (p < 0,05)

Основываясь на данных литературы, позволяющих предположить, что хлорат поступает в клетки растений посредством ассимиляции нитрата и последующего восстановления в хлорит, авторы приходят к выводу о конкурентном взаимодействии нитрата и хлората в системе N – редуктазы. В другой работе [30] показано, что анаэробный рост с хлоратом как акцептором электронов является высокоэнергетическим процессом, при котором происходит восстановление хлората до хлорида в результате фосфорилирования.

Столь пространное цитирование данных литературы, особенно по токсикологическому фрагменту, объясняется необходимостью адекватной интерпретации полученных нами результатов. Прежде всего, вызвала некоторое удивление более чем значительно меньшая величина гигиенического норматива хлората (0,7 мг/л) по сравнению с экологическим LC₅₀ (560, 590 мг/л для зоопланктона по нашим данным, что сопоставимо с цифрой 563 мг/л для фитопланктона по данным литературы [29]). Эти данные кардинально отличались от полученных нами ранее в тех же лабораториях данных по хлоритам как предшественников хлоратов: установленная нами безвредная (за исключением некоторого повышения активности NO-синтазы в ткани селезенки) токсикологическая концентрация хлоритов на уровне 1,35 мг/л (при рекомендованном уровне ВОЗ 0,7 мг/л) наоборот несколько превышала LC₅₀ для коротко- и длинно-циклических гидробионтов – 1 мг/л [6, раздел 1; 24-28].

Ответ на этот вопрос мы нашли в работах известного ученого, общепризнанного специалиста в области нормирования качества воды проф. Г.Н. Красовского. Констатация общей закономерности токсических воздействий при различиях конкретных

величин ПДК (высокотоксичные для человека вещества токсичны и для животных, и для растений, и для гидробионтов) [31], не отменяет, а предполагает следующее: не может быть единой системы эколого-гигиенических ПДК, поскольку биологическая основа экологических и гигиенических нормативов существенно различна; чувствительность человека и гидробионтов ко многим химическим веществам неодинакова; социально-экономическая роль экологических и гигиенических нормативов несопоставима [32].

В подтверждение своей точки зрения автор приводит сравнительную оценку гигиенических [11] и рыбохозяйственных [33] нормативов. Выяснилось, что всего для 333 наименований из общей массы более 2500 имеются и гигиенический, и рыбохозяйственный нормативы. При этом для 87 (26,1 %) гигиенические нормативы равны или ниже рыбохозяйственных. Если сосредоточить внимание на веществах, нормированных в гигиене воды и для нужд рыбного хозяйства по токсикологическому признаку вредности, а их всего 115, то и в этом случае доля веществ, для которых наблюдается аналогичная закономерность совпадает с предыдущей 24,3 %. В целом какое-либо соответствие гигиенических и рыбохозяйственных нормативов практически отсутствует, коэффициент корреляции между этими величинами как для общей массы 333 веществ, так и для 115 веществ с токсикологическим признаком вредности не превышает 0,380.

Завершая обсуждение результатов данной работы, нельзя не согласиться с мнением Г.Н. Красовского о том, что объединение в применяемом в гигиенических исследованиях термине «эколого-гигиенический» экологии и гигиены является скорее формальным, чем логически обусловленным. Гигиенические критерии

вредности веществ выражаются в соответствующих токсикометрических, санитарно-химических и органолептических характеристиках, позволяющих оценить опасность загрязнения для человека, и как главной величине – в гигиенической ПДК вещества в воде. Экологические критерии, в полной мере еще не разработанные, как правило включают в себя токсикометрические параметры веществ для различных представителей водной флоры и фауны и являются основанием для разработки рыбохозяйственных ПДК, близких по смысловому значению к экологическим нормативам для воды водных объектов.

Формально обе системы нормативов объединяет единственное общее звено – направленность на охрану и предотвращение загрязнения поверхностных водных объектов, а именно – использование при расчетах ПДС. Здесь допустимо создание обобщенных перечней, включающих в себя одновременно нормативы всех веществ, установленные как для гигиенических, так и для рыбохозяйственных целей.

Соглашаясь с автором, нельзя не отметить, что ответ на поставленный вопрос состоит еще и в необходимости вынужденной «перестраховки» при экстраполяции данных токсикологических экспериментов от животных на человека в виде фактора неуверенности 1000, справедливость которого подтверждается сопоставимостью TDI (0,03 мг/кг веса) исходя из NOAEL 30 мг/кг в день [34] и отсутствием каких-либо неблагоприятных эффектов при исследованиях на добровольцах при потреблении питьевой воды с концентрацией хлората 0,036 мг/кг в день в течение 12 недель [35].

Проведенная интерпретация полученных результатов с учетом данных литературы свидетельствует,

с одной стороны, о правомерности снижения рекомендованных уровней хлората до 0,7 мг/л, с другой – о приоритетности гигиенических нормативов по сравнению с экологическими.

Следует признать необходимым: 1) проведение мониторинга содержания хлората в питьевой воде, сточных водах и воде водоемов; 2) продолжение токсиколого-гигиенических, включая мутагенность и генотоксичность, и экологических исследований влияния хлората на организм лабораторных животных и гидробионтов; 3) разработку ПДК хлората для питьевой воды и воды водоемов с включением в соответствующие нормативные документы [36].

ЛИТЕРАТУРА

1. Авчинников А.В. Гигиеническая оценка современных способов обеззараживания питьевой воды. *Гигиена и санитария*. 2001. № 2. С.11-20.
2. Методика комплексной гигиенической оценки комбинированных физико-химических способов обеззараживания воды. А.В. Авчинников и др. Тез. докл. IV Междунар. Конгресса “Вода: экология и технология” (ЭКВАТЭК-2000). М. Сибико Инт. 2000. С. 735-736.
3. Достоинства и недостатки промышленных методов обеззараживания воды. В.М. Альшин и др. *Водоснабжение и санитарная техника*. 1996. № 12. С. 2-6.
4. Chlorine dioxide: the 'ideal' biocide? Part II G. D. Simpson et al. *Spec. Chem.* 2000. 20(10). P. 400-402.
5. Comparison of chlorine and chlorine dioxide toxicity to fathead minnows and blunige. E. W. Wilde et al. *Water res.* 1983. 17(10). P. 1327-1331.

6. Toxicity of chlorine dioxide to early life stages of marine organisms. J. E. Hose et al. *Bull. Environ. Contam. and Toxicol.* 1989. 42(3). P. 315-319.
7. Matisoff G., Brooks C. L., Bourland B. I. Toxicity of Chloride Dioxide to Adult Zebra Mussels. *J. AWWA.* 1998. 8. P. 93-106.
8. Versteegh J. F. M., Hrubec J., Cleven R. M. Chlorite and Chlorate in Drinking Water: DBFs or Environmental Pollutants? Ann. Conf. Proc. AWWA, Water Quality. San Antonio, TX, 1998. P. 231-249.
9. Derivation of acute ecological risk criteria for chlorite in freshwater ecosystems. D. J. Fisher et al. *Water Research.* 2003. 37(18). P. 4359-4368.
10. Acute and chronic toxicity of chlorine dioxide (ClO_2) and chlorite (ClO_2^-) to rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). G. Svecevicus et al. *Environ. Sci. pollut. Res. Int.* 2005. 12. P. 302-305.
11. Предельно допустимые концентрации (ПДК) и ориентировочно безопасные уровни воздействия (ОБУВ) вредных веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования: № 2932. 83. М. МЗ СССР. 1983. 61 с.
12. Санитарные правила и нормы охраны поверхностных вод от загрязнения. СанПиН № 4630 88. М. МЗ СССР. 1988. 69 с.
13. Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в водоемах санитарно-бытового водопользования и рыбохозяйственных водоемах. Справочник по свойствам, методам анализа и очистке воды. Л. А. Кульский и др. К. Наукова думка. 1980. Ч. 2. С 347-364.
14. Innovative method for prioritizing emerging disinfection by-products (DBPs) in drinking water on

- the basis of their potential impact on public health. A. Hebert et al. *Water Research*. 2010. V.44(10). P. 3147-3165.
15. WHO Chlorite and chlorate in drinking-water. Background document for preparation of WHO Guidelines for drinking-water quality. Geneva, World Health Organization (WHO/SDE/WSH/03.04/86). 2003.
 16. Guidelines for drinking water quality. The 3rd ed. Recommendations. World Health Organisation. Geneva. 2004. V.1. 495p.
 17. Guidelines for drinking water quality. The 4th ed. Recommendations. World Health Organisation. Geneva. 2011. V.1. 501p.
 18. 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 доступа: <https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/254637/9789241549950-eng.pdf>
 19. Siddiqui M. S. Chlorine-ozone interactions: Formation of chlorate. *Water Research*. 1996. V.30(9). P. 2160-2170.
 20. Asami M., Kosaka K., Kunikane S. Bromate, chlorate, chlorite and perchlorate in sodium hypochlorite solution used in water supply. *Journal of Water Supply: Research and Technology-AQUA*. 2009. V.58(2). P. 107-115
 21. Chlorine dioxide by-products predictive models for drinking water oxidation treatment. M. Zanetti et al. *Water Science & Technology: Water Supply-WSTWS*. 2008. V.8(3). P. 331-338.
 22. Про затвердження Державних санітарних норм та правил "Гігієнічні вимоги до води питної,

призначеної для споживання людиною" Наказ Міністерства охорони здоров'я України від 12 травня 2010 року № 400 Зареєстровано в Міністерстві юстиції України 1 липня 2010 р. за № 452/17747

23. Эколого-гигиеническая оценка влияния хлоритов как производных диоксида хлора при обеззараживании сточных вод на бентосную водоросль *Ulva rigida* AG. А. В. Мокиенко и др. *Загальна патологія та патологічна фізіологія*. 2007. №2(4). С. 38-43.
24. Эколого-гигиенические оценка эффективности обеззараживания диоксидом хлора вторично-очищенных городских сточных вод и влияния образующихся хлоритов и хлоратов на планктонные и бентосные формы гидробионтов. Н. Ф. Петренко и др. 3б. мат-лів міжнар. наук. – практ. конф. «Екологічні проблеми Чорного моря». Одеса. 2010. С. 128-130.
25. Мокиенко А. В., Петренко Н. Ф. Диоксид хлора как средство обеспечения эпидемической и экологической безопасности водоснабжения и водоотведения в Украине. Матеріали наук. – практ. конф. “Вода та довкілля” V Міжнар. водного форуму “AQUA UKRAINE – 2007”, 9 – 11 жовтня 2007. Київ. С. 99-100.
26. Мокиенко А.В. Эколого - гигиеническое обоснование безопасности воды, обеззараженной диоксидом хлора. Матеріали наук. -практ. конф. “Санітарія та гігієна. Проблеми питної води” VI Міжнар. водного форуму “AQUA UKRAINE – 2008”, 7 – 10 жовтня 2008, Київ. С. 216-217.
27. Эколого-гигиеническая оценка влияния хлоритов как производных диоксида хлора на различные

- жизненные формы гидробионтов. А. В. Мокиенко и др. Вестник Российской военно-медицинской академии. 2008. № 3 (23). Приложение 2, (часть II). С. 440.
28. Эколого-гигиеническая оценка влияния хлоритов как производных диоксида хлора при обеззараживании сточных вод на морские и пресноводные короткоциклические гидробионты. А. В. Мокиенко и др. *Вісник морської медицини*. 2008. №2(40). С. 46-50.
29. Van Wigk D. J., Hutchinson T. H. The Ecotoxicity of Chlorate to Aquatic Organisms: A Critical Review. *Ecotoxicology and Environmental safety*. 1995. V.32. P. 244-253.
30. Malmqvist A., T. Welander, Gunnarsson L. Anaerobic Growth of Microorganisms with Chlorate as an Electron Acceptor. *Appl. Environ. Microbiol.* 1991. V.57 (8). P. 2229-2232.
31. Красовский Г. Н., Жолдакова З.И. Гигиеническое нормирование качества воды: становление и перспективы. *Гигиена и санитария*. 1992. № 9-10. С. 18-21.
32. Красовский Г. Н., Егорова Н.А. Гигиенические и экологические критерии вредности в области охраны водных объектов. *Гигиена и санитария*. 2000. № 6. С. 14-17.
33. Перечень предельно-допустимых концентраций и ориентировочно-безопасных уровней воздействия вредных веществ для воды рыбохозяйственных водоемов. М. 1995
34. The effects of subchronic chlorate exposure in Sprague-Dawley rats. P.T. McCauley et al. *Drug and Chemical Toxicology*. 1995. V.18(2). P. 185-199.

35. Lubbers J.R., Chauhan S., Bianchine J.R. Controlled clinical evaluation of chlorine dioxide, chlorite and chlorate in man. *Fundam. Appl. Toxicol.* 1981. N1. P. 334-338.
36. Мокиенко А.В., Петренко Н.Ф., Дятлов С.Е. Токсиколого-гигиеническая и экологическая оценка хлората как побочного продукта при обеззараживании воды окислителями. *Гигиена населенных мест.* 2010. Вып.56. С. 77-88.

РАЗДЕЛ 6 ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ДИОКСИДА ХЛОРА В РАЗЛИЧНЫХ ОТРАСЛЯХ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Анализ данных литературы и результатов собственных исследований позволяет заключить о возможности эффективного использования диоксида хлора в тех отраслях промышленности, где существует необходимость надежного обеззараживания воды, резервуаров, локальных систем водоснабжения в целом, технологического оборудования [22, раздел 3; 5, раздел 1].

Изучена эффективность дезинфекции резервуаров диоксидом хлора и хлором в форме жидкого натрия гипохлорита в сопоставлении с образованием ТГМ и микробиологическими параметрами (общие колиформы, фекальные колиформы, фекальные стрептококки). Показано, что при дозе диоксида хлора 0,42 мг/л происходил лизис бактерий, тогда как гипохлорит был неэффективен. При этом, содержание тригалогенметанов увеличивалось на 55 % при хлорировании, в то время как при обработке диоксидом хлора - на 10 %. Это же касается параметра общих тригалогенметанов [22, раздел 3].

Диоксид хлора успешно используется во многих отраслях пищевой промышленности, где возникает необходимость надежной дезинфекции технологического оборудования [22, раздел 3; 1-3]. Это касается, в том числе, следующих операций:

1. Дезинфекция охлаждающей воды для мойки тары продовольствия, что позволяет избежать его контаминации. Это тем более важно для тупиковых участков, где создаются оптимальные условия для бактериального роста. Доза диоксида хлора составляет 1,2-1,5 мг/л при остаточной концентрации 0,2 - 0,5 мг/л.

2. Мойка тары для пищевых продуктов и напитков. Дозы диоксида хлора колеблются в диапазоне от 0,5 до 2 мг/л в зависимости от характеристик воды, но в любом случае необходимой является остаточная концентрация диоксида хлора на уровне 0,2 мг/л при очень короткой экспозиции (достаточно одной минуты).

3. Дезинфекция воды при производстве замороженных пищевых продуктов, что необходимо в связи с контаминацией системы рефрижератора (чаще всего бактериями рода *Listeria*). Дозы диоксида хлора рассчитываются с учетом создания остаточной концентрации 0,2 - 0,5 мг/л.

На расширении применения диоксида хлора в пищевой промышленности, в том числе при производстве фруктовых соков и пива, акцентировано внимание на 6-й Международном конгрессе Немецкого сельскохозяйственного общества, проходившего в рамках Всемирной ярмарки оборудования для молочной промышленности и производства напитков [4]. С этой целью в настоящее время разработаны и выпускаются серийно специальные мобильные установки для дезинфекции поверхностей различной конфигурации и назначения: водопроводов, емкостей, скважин, колодцев, открытых поверхностей, технологического оборудования и т.д. по соответствующим апробированным методикам [5].

В этом плане целесообразно применение препарат Dioх для обеззараживания промышленной и питьевой воды [6], выпускаемый фирмой Viscona Ltd (Шотландия) в виде 2 и 5% раствора, рН которого 9-9,5. Исходный раствор разбавляют до концентрации 1000-2000 мг/л перед активацией соляной или лимонной кислотой. Доза диоксида хлора при обеззараживании питьевой воды составляет 0,5 мг/л. Несмотря на более высокую стоимость такой обработки по сравнению с хлором и гипохлоритом,

диоксид хлора эффективнее последних. Так, при обработке горячей воды (при температуре 50 °С) в больнице г. Ливерпуль (Англия) достигнуто надежное обеззараживание, сокращен расход энергии на нагрев воды, а в г. Эдинбург (Шотландия) данный препарат с добавкой флокулянта показал высокую эффективность при очистке охлаждающей воды, циркулирующей в системе охлаждения и кондиционирования воздуха, от слизи и бактерий.

Согласно данным [7, 8] диоксид хлора может применяться в следующих сферах пищевой индустрии (табл. 6.1). На последнем аспекте применения диоксида хлора в этой области, а именно для обеззараживания охлаждающей воды с целью обработки тушек птицы, следует остановиться более подробно.

Таблица 6.1

Сводные данные по применению диоксида хлора для обработки продуктов питания

Применение	Дозы, мг/л
1	2
Красное мясо (дезинфекция туш)	0,05-5,0
Целые и неочищенные овощи фрукты	До 5, после обработки промыть питьевой водой
Морковь (цельная)	До 5, после обработки промыть питьевой водой
Лущенные бобы и горох (бланшированные с неповрежденной оболочкой)	До 5, после обработки промыть питьевой водой
Зерно кукурузы шелушенное на резанном початке	До 5, после обработки промыть питьевой водой

1	2
Картофель (резаный и чищенный)	До 1, после обработки промыть питьевой водой
Помидоры	До 5, после обработки промыть питьевой водой
Резаные и очищенные от кожуры фрукты и овощи	До 5, после обработки промыть питьевой водой или бланшировка кипячением или консервированием
Вода для обработки целых свежезабитых тушек птицы	До 3

Согласно результатам группы исследователей (Ли-Шин-Цай, Ричард Хайби и Джон Шейд) из Западного регионального исследовательского центра Службы сельскохозяйственных исследований США диоксид хлора является потенциальной альтернативой хлору. Авторы ссылаются на ряд предыдущих исследований, в которых сообщается следующее: 1) добавление диоксида хлора в охлаждающую воду для обработки тушек индюков является более эффективным, чем использование хлора, так как диоксид хлора не только более эффективно обеззараживает воду, но и деконтаминирует поверхности тушек; 2) диоксид хлора в 7 раз эффективнее, чем хлор, при уничтожении аэробных бактерий в охлаждающей воде; 3) загрязнение тушек цыплят бактериями рода Сальмонелла может быть сведено к нулю путём обработки воды диоксидом хлора в концентрации 5 мг/л, а по некоторым данным 1,39 мг/л [22, раздел 3].

В этом контексте показательны результаты, полученные на Томилинской птицефабрике (Московская обл.), по воздействию диоксида хлора на интенсивно контаминированные сальмонеллами яйца и поверхности

поддонов [8, раздел 3]. Обработка разбавленным водным раствором хлорита натрия с добавлением соляной кислоты (концентрация диоксида хлора 6 мг/л) позволила, согласно данным микробиологического исследования, получить положительный эффект.

Следует отметить, что проблема микробного загрязнения продуктов питания является достаточно острой. Так, только в США насчитывается около 76 миллионов жертв заболеваний, 325 000 случаев госпитализации и около 5000 смертельных случаев, связанных с бактериально загрязненными продуктами питания. Более половины заболеваний и смертельных случаев обусловлены зараженными мясом и птицей, а общее количество несчастных случаев в мире, связанных с продуктами питания, составляет от 7 до 35 миллиардов. Во многих операциях, связанных с переработкой продуктов питания, как например, охлаждение тушек птицы и морепродуктов, продукты питания находятся в контакте с частями других продуктов. В данном случае вода является фактором передачи возбудителей.

Особой проблемой бактериального загрязнения продуктов питания является контаминация фруктов и овощей *Listeria monocytogenes*. Эти микроорганизмы являются одними из наиболее опасных резистентных к дезинфектантам патогенных бактерий, провоцирующих заболевания при употреблении в пищу продуктов питания. Согласно данным доктора Ричарда Линтона, директора Центра безопасности продуктов питания Университета Падуи «всего лишь 10-100 единиц *L. monocytogenes* на кусочке продукта питания могут причинить заболевание, а на поверхности овощей и фруктов возможно нахождение от 1 000 до 10 000 этих бактерий». Изучение действия диоксида хлора на бактерии *L. monocytogenes*, которые находились на поверхности кожуры яблока в различных

дозах и в различные периоды времени, показало, что газ диоксида хлора в 1000 раз эффективнее других дезинфектантов уничтожает эти патогенные микроорганизмы.

Анализ проблемы вторичного микробного загрязнения воды в санитарно-технических системах позволил констатировать причины и виды легионеллеза, влияние дезинфекции (термической, химической /гипохлорит натрия/ и УФ-лучей) на его возбудителей. Обосновано положение о необходимости срочного выявления источника заболевания (фонтаны, кондиционеры, души, ванны, иное санитарно-техническое оборудование) и своевременного проведения дезинфекции [9].

Хорошо себя зарекомендовала технология обработки воды диоксидом хлора как биоцидом с целью защиты теплообменников и других металлических частей системы охлаждения [10]. Диоксид хлора может подаваться непосредственно в секцию охлаждающей системы через циркуляционный насос или прямо в отстойник, как можно ближе к всасывающему насосу. В зависимости от состояния системы можно использовать две схемы: пульсирующая схема и схема постоянной обработки. Обе схемы работают с учетом остаточной концентрации диоксида хлора, что определяет необходимый расход диоксида хлора для данной охлаждающей воды. Обычно расход диоксида хлора определяют интервалом в 5 мин. Соотношение между диоксидом хлора, дозой и остаточным количеством определяют следующим уравнением: остаточное количество = доза - расход.

Пульсирующая схема обработки воды диоксидом хлора используется в случаях, когда ситуация не представляется критической. Эта программа

предусматривает дозирование диоксида хлора три раза в сутки: на рассвете, на закате и в полночь при дозе, достаточной для достижения концентрации остаточного диоксида хлора на уровне 0,5 – 1,0 мг/л. Эта доза определяется в соответствии с объёмом охлаждающей воды. Длительность процесса дозирования составляет 30 мин. или в четыре этапа, учитывая охват всего объёма воды.

Постоянная схема обработки воды диоксидом хлора является более дорогой и может быть использована для охлаждающих систем, которые находятся в критическом состоянии. Эта программа предусматривает постоянное дозирование диоксида хлора при дозе, достаточной для достижения остаточной концентрации диоксида хлора 0,1-0,2 мг/л. Эта доза также определяется в соответствии с объёмом охлаждающей воды.

Пример обработки воды диоксидом хлора.

Вода промышленной башни-градирни с общим объёмом системы в 65 000 галлонов/мин. при расходе циркуляции в 22 000 галлон/мин. требует расход диоксида хлора 0,36 мг/л. В табл. 6.2 представлен расчёт суточного потребления диоксида хлора по схеме пульсирующего и постоянного дозирования.

Весьма перспективным является применение диоксида хлора, особенно в комбинации с хлором, для обеззараживания воды, используемой в системах капельной ирригации, с целью предотвращения непроходимости распыляющих капилляров [11].

US EPA в 1980 г. впервые зарегистрировало газ ClO_2 как антимикробный агент для стерилизации промышленного и лабораторного оборудования, поверхностей окружающей среды, инструментов и помещений.

Таблица 6.2

Пример обработки охлаждающей воды диоксидом хлора

Параметры	Схема	
	пульсирующего дозирования	постоянного дозирования
Время обработки, час/сутки	1,5	24
Дозирование, мг/л	1,36	0,56
Общий объём обработанной воды, тыс. м ³	1,98	31,7
Необходимое количество в фунтах/сутки	22,50	148

Как дезинфицирующее средство, рецептура жидкого диоксида хлора впервые была зарегистрирована в США в 1960-х годах и используется в различных областях, в частности:

- отбеливание пульпы, бумаги, текстиля;
- дезодорация;
- обработка бутылок при разливе жидких продуктов;
- обработка медицинских отходов;
- обработка муниципальных отходов;
- содержание животных.

Рамки данной монографии не позволяют подробно остановиться на каждом направлении в отдельности. Вместе с тем, считаем целесообразной схематическую характеристику диоксида хлора и хлорита натрия как отбеливающих агентов, с чего, собственно, и началось их промышленное применение.

Как показано в обзорных работах [1, 2 раздел 3], исследования процессов беления целлюлозы и тканей,

выполненные как у нас, так и за границей, показали, что хлориты и двуокись хлора имеют явное преимущество перед гипохлоритами. Так, применение этих веществ позволяет значительно интенсифицировать процесс беления и в то же время сохранить механическую прочность подвергающихся обработке материалов, физико-химические свойства целлюлозы и тканей даже улучшаются. Авторы высказывают убеждение, что по мере дальнейшего совершенствования технических методов получения хлоритов, двуокиси хлора и технологии беления ими, эти вещества будут все шире применяться в целлюлозно-бумажном и текстильном, а возможно и в других производствах.

При исследовании [12] делигнификации сульфатной целлюлозы под действием диоксида хлора с расходами, несколько превышающими «хлорное число» целлюлозы, установлено, что сульфатная целлюлоза может быть делигнифицирована до 10-15 перманганатных единиц, что в 2-3 раза ниже (следовательно - лучше), чем при обработке традиционными хлорированием и щелочной экстракцией. Снижение степени полимеризации целлюлозы составило 10-15 % от исходной.

В работе [13] приведены и обсуждены результаты теоретического и экспериментального изучения влияния усовершенствованной на стадии хлорирования и щелочной экстракции технологии отбеливания бумажной массы на мутагенные свойства образующихся сточных вод, которые связаны в основном с содержанием в них общего органически связанного хлора (ООХ). Показано, что наибольшее уменьшение мутагенных свойств сточных вод (на ~75%) обеспечивается именно на стадии хлорирования путем замены 40 % хлора на диоксид хлора.

Сводные данные по применению диоксида хлора в различных отраслях промышленности согласно [25, раздел 4] приведены ниже (табл. 6.3).

Таблица 6.3

Применение диоксида хлора в различных отраслях промышленности

Отрасль	Назначение
Подготовка питьевой воды	предокисление; финишная дезинфекция; дезинфекция водораспределительных систем; дезинфекция артскважин, колодцев
Пивоварение и производство напитков	дезинфекция воды для продукта; дезинфекция воды для мытья оборудования и посуды; дезинфекция охлаждающей воды.
Молочная промышленность	дезинфекция водяного пара; дезинфекция воды для мытья контейнеров, форм и оборудования.
Мясная промышленность	дезинфекция воды для мытья контейнеров для перевозки мяса; очистка куриного мяса; воздухоочистители для обработки побочных продуктов.
Сахарная промышленность	дезинфекция водяного пара; обработка сахарной свеклы, чистка.
Целлюлозно-бумажная промышленность	снижение лигнина в целлюлозе; отбеливание; обесцвечивание технической воды для производства бумаги и картона; дезинфекция технической/оборотной воды.
Производство латексных красок	удаление железа и марганца из воды; дезинфекция технической/оборотной воды
Разработка полезных ископаемых, градири	обработка сточных вод; предотвращение образования микробиологических пленок на теплообменных элементах; дезинфекция охлаждающей воды
Коммунальное хозяйство	окисление органики сточных вод; дезинфекция канализационных установок; воздухоочистители для скрубберов.

Таким образом, данные литературы о применении диоксида хлора в различных отраслях промышленности, в частности там, где требуется тщательное обеспечение микробного качества воды и чистоты технологического оборудования (пищевая промышленность), свидетельствуют о необходимости проведения исследований в этом направлении, разработки соответствующих нормативно-методических документов и внедрения данной технологии в практику.

ЛИТЕРАТУРА

1. Петренко Н.Ф., Мокиенко А.В. Перспективы внедрения диоксида хлора как окислителя и дезинфектанта в некоторых отраслях промышленности Украины. Мат-ли наук.-практ. конф., присвяч. 100-річчю кафедри загальної гігієни Одеського ДМУ (1903-2003 рр.). Одеса: вид-во «Чорномор'я». 2003. С. 195-198.
2. Петренко Н.Ф., Мокиенко А.В., Шутько М.В. К вопросу о возможности применения диоксида хлора для дезинфекции локальных систем водоснабжения и технологического оборудования. *Гигиена населенных мест*. 2003. Вып. 41. С. 92-95.
3. The Efficacy of Chlorine Dioxide in Controlling Salmonella Contamination and Its Effect on Product Quality of Chicken Broiler Carcasses. G.P. Thiessen et al. *Poult. Sci.* 1984. № 63. P.647-650.
4. 6 Internationale DLG Weltmarkt für Molkerei und Getränkechnik in Frankfurt. *Braindustrie*. 1984. 69(20). 1519-1520, 1522, 1524.
5. Roeske W. Mobile Chlorungsanlagen für die Desinfektion von Behältern und Rohrleitungen der Trink-

- wasserversorgung. *BBR: Brunnenbau, Bau Wasserwerk. Rohleitungsbau*. 2002. 53(1). P. 40-44.
6. Wilson R. Stabilised ClO₂ - a biocide success. *Water and Waste Treat.* 1995. V. 38(7). С. 36.
 7. Federal Publications Inc., Practical Food Law, Course Manual. 1993. P. 44, 50, 55-56, 83, 356-358.
 8. H.R. 4679 Antimicrobial Regulation Technical Correction Act of 1998, Congressional Record-Senate, S.1226. 1998.
 9. Стшалка К. Перспективные информационные технологии и проблемы управления рисками на пороге нового тысячелетия: Мат-лы докл. Междунар. экологического симпозиума в рамках научных чтений “Белые ночи-2000”. В 2т. СПб.: Изд-во МАНЭБ, 2000. Т.1, ч.1. С.368-372.
 10. Vulcan chemicals. The treatment of cooling water with chlorine dioxide. Technical & environmental services. 1-800-873-4898. 8 p.
 11. The effect of chemical oxidants on effluent constituents for drip irrigation. Ch. Rav-Acha et al. *Wat. Res.* 1995.V. 29(1). P. 227-236.
 12. Демим В.А., Федорова Э.И., Пестова К.Ф. Делигнификация сульфатной целлюлозы диоксидом хлора. Тез. докл. I Совещ. «Лесохимия и орган. синтез». Сыктывкар, 1994. С. 79.
 13. Soteland N., Carlberg G. E, Hongslo J. Efl'luents de blanchiment - étude de quelques facteurs modifiant l'impact sur l'environnement. *Rev. ATIP.* 1984. 38(9). 484, 505-508, 510.

РАЗДЕЛ 7 ЭКОНОМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ДИОКСИДА ХЛОРА В ВОДОПОДГОТОВКЕ

Экономическая группа критериев требует учета себестоимости обеззараженной воды и экономической эффективности внедрение способа в практику водоподготовки. В общем случае по стоимости технологического оборудования для получения окислителей и себестоимости обеззараживания воды, а также по энергозатратам они располагаются в ряд: хлор-газ < диоксид хлора < озон [22, раздел 3; 12, раздел 2].

Бельгийскими исследователями была проведена оценка стоимости установки для обработки воды станции Тельфер г. Брюсселя по ценам 1981 года [72, раздел 4]. Цена на сырье, электроэнергию и трудовые затраты в 1981 году представлены в табл. 7.1, а стоимость обеззараживания воды – в табл. 7.2.

Таблица 7.1

Цены на сырье, электроэнергию и трудовые затраты

Статья расходов	Бельг. франк	Дол.
Сырье за 1 кг		
Раствор хлорита натрия, 25% (по массе)		
Крупные поставки	17	0,43
Поставки в мелкой таре	20	0,50
Хлор жидкий	20	0,50
Соляная кислота, 38%-ная (по массе)	28	0,70
Электричество за 1 кВт час	2,6	0,065
Трудовые затраты за 1 час	580	14,50

Таблица 7.2

Стоимость обеззараживания 1 м³ воды диоксидом хлора

Статья расхода	Бельг. франк
Реагенты	0,22
Реакторы	0,0015
Обслуживание	0,010
Лаборатория и контроль	0,005
Итого	0,24 (0,006 дол.)

Согласно [35, раздел 4] (1974) полная стоимость обработки воды двуокисью хлора в г. Гамильтон (штат Огайо, США) составляет 3 000 \$/год или 0,036/год/на душу населения. Эксплуатационные затраты приблизительно на 50 % выше, чем при обработке жидким хлором.

В другой работе американских авторов [67, раздел 2] (1986 г.) констатировано, что использование диоксида увеличивает затраты на водообработку. Хотя эти затраты могут казаться высокими, дополнительная поставленная стоимость клиенту фактически весьма низка. Например, при изучении этой проблемы Университетом Штата Северная Каролина установлено, что среднее увеличение стоимости воды для города в Штате Южная Каролина составит 1,77 \$/жителя/год [1].

Автор не проводил детальных исследований социально-экономического эффекта внедрения диоксида хлора в практику хозяйственно-питьевого водоснабжения населенных пунктов Украины. Однако, если воспользоваться данными оценки контаминации водных объектов вирусом гепатита А в сопоставлении с динамикой заболеваемости ВГА населения, можно получить следующие ориентировочные цифры. По состоянию на 2003-2004 гг. суммарная разница между числом заболевших вирусным гепатитом А в гг. Одесса и

Ильичевск составила 41 человек. Принимая во внимание перенесенное заболевание как гепатит средней тяжести, срок госпитализации которого составляет 21 день; среднемесячную заработную плату одного штатного работника по экономике Украины в целом за 2003-2004 гг. 462,98 и 590,53 грн. соответственно (по материалам Госкомстата /www.ukrstat.gov.ua/), стоимость медикаментов 920 грн., затраты на содержание больного в инфекционном стационаре 63 грн, общий экономический ущерб применительно к одному больному без учета реконвалесценции, реабилитации, а также других факторов составляет порядка 1307 грн. в 2003 г. и 1396 грн в 2004 г. Таким образом, суммарный ориентировочный экономический эффект, обусловленный разницей числа заболевших гепатитом А в данных населенных пунктах, составляет 55 553 грн [2-4].

ЛИТЕРАТУРА

1. An Evaluation of Alternative Oxidant and Disinfectant Treatment Strategies for Controlling Trihalomethane Formation in Drinking Water. USEPA Coop. Agreement CR811108 (Sept. 1983).
2. О воднообусловленности гепатита А: состояние проблемы и пути ее решения А.В. Мокиенко и др. *Питьевая вода*. 2007. №2(38). С. 2-15.
3. Гігієнічна оцінка біоцидної дії діоксиду хлору як засобу знезаражування води (огляд літератури та власних досліджень). А.М. Сердюк та ін. *Довкілля та здоров'я*. 2007. №2(41). С. 36-40.
4. Диоксид хлора как средство оптимизации питьевой водоподготовки. Ю.А. Рахманин и др. *Гигиена и санитария*. 2007. №6. С. 11-13.

РАЗДЕЛ 8

АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ ДИОКСИДА ХЛОРА И ЕГО НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ

Одной из важных сторон применения диоксида хлора в технологиях подготовки питьевой воды является анализ в воде остаточных концентраций диоксида хлора (ДХ) и его побочных продуктов - хлоритов, хлора, хлоратов. При обработке воды диоксидом хлора протекают окислительно-восстановительные реакции этого окислителя с веществами, присутствующими в воде, в результате чего ДХ может восстанавливаться до хлорит-, гипохлорит- и хлорид-анионов. Хлорат-анион может появляться в обработанной воде в результате реакции диспропорционирования ДХ в основной среде, по данным литературы [4, введение] в количестве, не превышающем 1 % от введенного ДХ при рН воды ≤ 9 .

Особенностью анализа является совместное присутствие в воде указанных выше кислородсодержащих соединений хлора, а аналитические методы основаны на различных окислительных свойствах этих соединений.

Термины и определения согласно ИСО [1].

Свободный хлор - хлор, присутствующий в воде в виде хлорноватистой кислоты (HClO), гипохлорит-аниона (ClO^-) и растворенного молекулярного хлора (Cl_2).

Связанный хлор - часть общего хлора, присутствующая в воде в виде неорганических и органических хлораминов.

Общий хлор - хлор, присутствующий в воде в виде свободного и связанного хлора.

Неорганические хлорамины - монохлорамин (NH_2Cl), дихлорамин (NHC1_2), трихлорид азота (NC1_3).

Органические хлорамины - хлорпроизводные органических аминов (NR_3 , NHR_2 , NH_2R).

Диоксид хлора - ClO_2 , присутствует в воде в виде молекулярно растворенного газа.

Хлорит-анион - ClO_2^- , - анион хлористой кислоты HClO_2 .

Хлорат-анион - ClO_3^- - анион хлорноватой кислоты HClO_3 .

Аналитические методы условно разделяют на методы контроля концентрированных растворов диоксида хлора (> 200 мг/л) и методы контроля остаточных концентраций окислителей – диоксида хлора, хлоритов, хлора, хлоратов, суммарная концентрация которых $\leq 0,007$ ммоль/дм³, а также классифицируют по применяемым для анализа реагентам (табл. 8.1).

8.1. Иодометрический метод [22, раздел 3; 2]

Этот метод чаще применяется для анализа водных растворов с концентрацией $\text{ClO}_2 > 200$ мг/л которые вырабатываются в генераторах диоксида хлора в концентрациях 20-30 г/дм³ (контроль производительности генераторов диоксида хлора). Концентрированные растворы диоксида хлора для обработки воды питьевого назначения получают при взаимодействии хлорита натрия с соляной кислотой или хлором. Побочными продуктами в этом растворе могут быть хлораты и свободный хлор. Хлориты не должны присутствовать в концентрированных растворах, которые дозируют в питьевую воду.

Принцип метода заключается в титровании выделившегося иода при действии окислителей (соединений хлора) на иодид калия при различных значениях pH.

Таблица 8.1

Аналитические методы контроля диоксида хлора и его побочных продуктов

Название метода	ClO ₂	ClO ₂ ⁻	ClO ₃ ⁻	Cl ₂	Основное применение	Примечания, ссылки
1	2	3	4	5	6	7
Контроль производительности генераторов (концентрированные растворы)						
Иодометрический	да, >200 мг/дм ³	да	да	да	все	[22, раздел 3; 2]
Абсорбция при 445 нм	да, 200 – 700 мг/дм ³	нет	нет	нет	все	Селективный метод [22, раздел 3]
Контроль остаточных концентраций окислителей (разбавленные растворы)						
Фотометрический с хлорфеноловым красным	да, 0,02-0,7 мг/дм ³	нет	нет	нет	Питьевая, сточная, проточная вода	Нет мешающего влияния при обычных концентрациях [22, раздел 3]

1	2	3	4	5	6	7
Фотометрический с хромфиолетовой кислотой (АСVK)	да, 0,1-1,5 мг/дм ³	нет	нет	нет	Питьевая, сточная проточная вода	Нет мешающего влияния при обычных концентрациях
Титриметрический с ДФД	да, 0,05-1,0 мг/дм ³	да	нет	да	Питьевая, сточная вода	[22, раздел 3; 3, 4]
Фотометрический с ДФД	да; 0,1-1,0 мг/дм ³	да	нет	да	Питьевая, сточная вода	[22, раздел 3; 3]
Амперометрический при рН=7	да; 0,05-1 мг/дм ³	нет	нет	да	Питьевая вода	Cl ₂ + 1/5 ClO ₂ [22, раздел 3]
Ионная хроматография	нет	>0,01 мг/дм ³	>0,03 мг/дм ³	нет	Питьевая, сточная вода	Более достоверный метод после дегазации ClO ₂ [5]
Фотометрический с орто-толидином	да; 0,05-1 мг/дм ³	да	нет	да	Питьевая, сточная вода	В присутствии хлоритов не применяется [6]

1	2	3	4	5	6	7
Фотометрический с тирозином	да; 0,2-10 мг/дм ³	нет	нет	да	Питьевая, сточная вода	[6]

Ниже приводится методика выполнения анализа для концентрированных растворов.

Окисление иодид-иона диоксидом хлора происходит в нейтральной среде при $\text{pH} = 7$ и ведет к выделению одного моля иода на каждые 2 моля диоксида хлора. Хлориты не реагируют с иодидами в нейтральной среде.

Такие реакции протекают только в кислой среде при $\text{pH} = 2$. В этом случае протекают такие реакции:



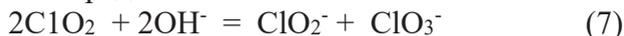
Иод, который образуется в нейтральном растворе, находится в соотношении 1:5 с иодом, который образуется в кислой среде ($\text{ClO}_2 + 5\text{e} = \text{Cl}^-$). Окисление иодида хлором (Cl_2) протекает в нейтральной или кислой среде:



Окисление иодида хлорат-анионом (ClO_3^-) протекает очень медленно и только в сильно кислой среде и в присутствии бромида калия как катализатора:



Предварительно проводят разложение диоксида хлора в щелочной среде:



Примечания. Особое внимание должно быть обращено во время отбора и титрования растворов диоксида хлора во избежание его дегазации.

При отборе концентрированных растворов можно использовать пробоотборную пипетку с двумя кранами, в которой точно разбавляют раствор дистиллированной водой до 0,2-0,5 г/л. Стеклопосуда должна быть из нейтрального стекла.

Реактивы для анализа:

- 1) KI;
- 2) Na₂S₂O₃, 0,1 N раствор;
- 3) крахмал, 0,5% раствор: 5 г растворимого крахмала растворить в 1 дм³ кипящей дистиллированной воды, раствор интенсивно перемешать, годен 3 недели;
- 4) Буферный раствор: 33 г NaH₂PO₄ × H₂O и 132 г Na₂HPO₄ × 12 H₂O растворяют в 800 мл дистил. воды, используя 2 N раствор NaOH, доводят рН до 7,05 и далее дистил. водой до 1 л.
- 5) H₂SO₄, 10% раствор: 57 мл концентрированной H₂SO₄ (95-97%) добавляют к 900 мл дистил. воды;
- 6) H₂SO₄, 15% раствор: 91 мл концентрированной H₂SO₄ (95-97%) добавляют к 900 мл дистил. воды;
- 7) NaOH, 30% раствор: 300 г едкого натра растворяют в 700 мл дистил. воды; из-за выделения тепла лучше дать раствору остыть ночь перед использованием;
- 8) KBr, 10% раствор: растворить 10 г бромистого калия в 90 мл дистил. воды;
- 9) HCl, 37% концентрированный раствор.

Проведение анализа. Для количественного определения диоксида хлора, хлора, хлорит- и хлорат-иона должно быть проведено 4 титрования в нейтральной, кислой (титрование А, В и D) и щелочной (титрование С) средах.

Элементарный иод, который выделяется и может в зависимости от концентрации давать раствору окраску от желтой до коричневой, титруют раствором тиосульфата натрия, который превращается в тетраионат натрия (Na₂S₄O₆) по уравнению:



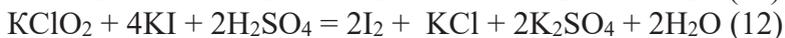
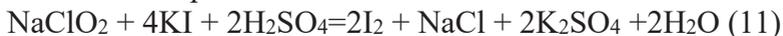
Точка равновесия титрования точно определяется с помощью крахмала как индикатора. В присутствии элементарного иода крахмал образует синий иодно-

крахмальный комплекс, его обесцвечивание и есть точка равновесия.

Титрование А (рН =7,2): В плоскодонную коническую колбу с притертой пробкой, объемом 250-300 мл, помещают 30 мл дистиллированной воды, 40 мл буферного раствора и 1 г иодистого калия. Затем добавляют 20 мл раствора диоксида хлора и оставляют колбу в темноте на 5 мин., после чего раствор титруют 0,1 N раствором тиосульфата натрия с добавлением 2-3 мл крахмала. V_A - объем тиосульфата натрия (мл), который эквивалентный содержанию свободного хлора и 1/5 диоксида хлора:

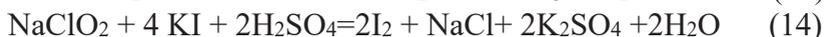
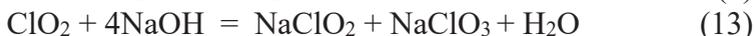


Титрование В (кислая среда): в ту же колбу, где проводилось титрование А, прибавляют 20 мл 10% -ного раствора серной кислоты, перемешивают и оставляют в темноте на 5 мин. Затем титруют 0,1 N раствором тиосульфата натрия. V_B -объем тиосульфата натрия (мл), который эквивалентный содержанию хлорит-иона и 4/5 диоксида хлора:

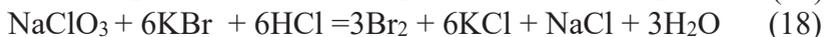
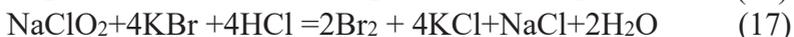
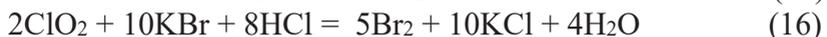


Титрование С (основная среда): В плоскодонную коническую колбу с притертой пробкой, объемом 50 мл, помещают 30 мл 30 % раствора NaOH, затем 20 мл пробы, закрывают пробкой и оставляют на свету на 30 мин. В течение этого периода колбу повторно встряхивают до исчезновения желтого окрашивания диоксида хлора и исчезновения белого испарения. После этого содержимое колбы переносят в другую плоскодонную коническую колбу с притертой пробкой, объемом 500 мл, (смывая стенки первой колбы дистиллятом), прибавляют 1 г иодистого калия. Затем подкисляют 120 мл 15%-ного

раствора серной кислоты и оставляют в темноте на 5 мин. Титруют 0,1 N раствором тиосульфата натрия с добавлением 2-3 мл крахмала. V_C -объем тиосульфата натрия (мл), который эквивалентный содержанию свободного хлора, хлорит-иона и $2/5$ диоксида хлора:



Титрование D (кислая среда): В плоскодонную коническую колбу с притертой пробкой, объемом 50 мл, помещают 5 мл 10% раствора KBr, 25 мл концентрированной HCl и 20 мл пробы, закрывают пробкой и оставляют на свету на 20 мин. После этого прибавляют 1 г иодистого калия и оставляют в темноте на 5 мин. Раствор сливают в коническую плоскодонную колбу, объемом 500 мл, которая содержит 30 мл 30 % раствора NaOH и 100 мл дистиллированной воды, после чего титруют 0,1 N раствором тиосульфата натрия с добавлением 2-3 мл крахмала. V_{D1} -объем тиосульфата натрия (мл), который пошел на титрование. Такую же процедуру проводят с 20 мл дистиллированной воды, как контроль (объем тиосульфата натрия = V_{D2}). $V_D = V_{D1} - V_{D2}$, который эквивалентный содержанию свободного хлора, диоксида хлора, хлорит- и хлорат- ионов:



В результате 4-х титрований получают следующую систему уравнений:

$$A = \text{Cl}_2 + 1/5 \text{ClO}_2;$$

$$B = \text{ClO}_2^- + 4/5 \text{ClO}_2;$$

$$C = \text{Cl}_2 + 2/5 \text{ClO}_2 + \text{ClO}_2^-;$$

$$D = Cl_2 + ClO_2 + ClO_2^- + ClO_3^-$$

где А, В, С и D представляют объемы (мл) 0,1 N раствора $Na_2S_2O_3$, которые пошли на титрование 20 мл раствора диоксида хлора – V_A , V_B , V_C , V_D .

Расчет нормальных концентраций соединений хлора (мг-экв/л) :

$$ClO_2 = [5(A + B - C)/3] \cdot 5 \quad NaClO_2 = [(4C - 4A - B)/3] \cdot 5$$

$$Cl_2 = [(2A - B + C)/3] \cdot 5 \quad NaClO_3 = [D - (A + B)] \cdot 5$$

Эквивалентные молярные массы Cl_2 , ClO_2 , ClO_2^- и ClO_3^- для реакций при определенном значении рН и формулы расчета концентраций (мг/л) предствлены в табл.8.2:

Таблица 8.2
Формулы расчета концентраций окислителей

Фор-мула	рН	Молярная масса	N_e	M_e	Формула расчета концентрации (мг/л)
ClO_2	7	67,5	1	67,5	-
ClO_2	2	67,5	5	13,5	$13,5 [5(A + B - C)/3] \cdot 5$
Cl_2	2; 7	71	2	35,5	$35,5 [(2A - B + C)/3] \cdot 5$
ClO_2^-	2	67,5	4	16,86	$16,86 [(4C - 4A - B)/3] \cdot 5$
ClO_3^-	<2	83,5	6	13,88	$13,88 [D - (A + B)] \cdot 5$

Иодометрический метод (с различными модификациями) применяют также для анализа разбавленных растворов диоксида хлора.

В работе [7] приведено определение диоксида хлора и хлорит-ионов в питьевой воде. Исследованы

чувствительность и специфичность методики фотометрического определения ClO_2 и ClO_2^- , основанной на образовании окрашенного раствора йода при их реакции с иодидом. Реакция для определения ClO_2 проводится при $\text{pH} = 7$ и $2,5$, измерение оптической плотности при 350 нм в кварцевой кювете. При $\text{pH} = 7$ определению ClO_2 не мешает ClO_2^- , стандартный раствор готовится из хлорамина Т, из которого предварительно удаляют свободный хлор добавлением растворов бромида калия и формиата натрия, pH поддерживается фосфатным буфером. Интервал определяемых концентраций $0,01-0,5 \text{ мг/л}$. При $\text{pH} = 2,5$ определению мешает ClO_2^- , поэтому ClO_2 отделяют продувкой азотом исследуемого раствора с последующим растворением его в воде или определяют его, экстрагируя гексаном, при этом чувствительность метода повышается. Хлорит-ионы определяют в растворе при $\text{pH} = 2,5$ после удаления ClO_2 . Интервал определяемых концентраций $0,002-0,1 \text{ мг/л}$. В соответствии с окислительно-восстановительными реакциями эквивалент для J_2 равен $\text{M}/2$, хлорамина Т- $\text{M}/2$, ClO_2 при $\text{pH} = 7$ - $\text{M}/1$, ClO_2 при $\text{pH} = 2,5$ – $\text{M}/5$, ClO_2^- при $\text{pH} = 2,5$ – $\text{M}/4$, где M – молярные массы соответствующих соединений.

Рассмотрена аналитическая методика определения ClO_2 как в растворе реагента, используемого для обработки вод вместо газа Cl_2 , так и в обработанной воде. Методика предусматривает определение ClO_2 , ClO_2^- , Cl_2 и ClO_3^- в течение ≤ 30 минут способом иодометрического титрования (с применением KJ и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) при анализе исходного реагента (раствора ClO_2), а также на способе ДФД-титрования (с применением N,N -диэтил-*p*-фенилендиамина) и соли Мора при анализе воды, обработанной ClO_2) [8].

В статье известного американского исследователя Е.М. Aieta с соавт. [10, раздел 2] анализируются существующие

методы анализа. По мнению авторов (1984 г.) доступные методы неадекватны обеспечению надежного определения этих форм в очищенной воде. Так, стандартные методы [4] для определения хлора, двуокиси хлора и хлорита предполагает, что при $pH=12$ двуокись хлора диспропорционирует на хлориты и хлораты в течение 10 мин. Показано, что диоксид хлора при концентрациях 5-10 мг/л при $pH=12$ находится в растворе как молекулярный газ от 20 мин до 3 часов. Стандартный метод не включает процедуру для определения остаточной концентрации хлората в обработанной воде.

Авторы описывают процедуру амперометрического или потенциометрического определение йода, образованного окислением иодид-иона двуокисью хлора, хлором, хлоритом и хлоратом; выделившийся иод можно титровать оксидом фениларсина или тиосульфатом натрия. Подготовка образцов и корректировка pH используются, чтобы дифференцировать различные формы хлора.

Аналитический метод для определения двуокиси хлора, хлора, хлорита и хлората, описанный в этой статье, по мнению авторов, является применимым как для продукции генератора двуокиси хлора, так и для измерения остаточных концентраций в обработанной воде.

Пределы обнаружения в питьевой воде составляют приблизительно 0,05, 0,02, 0,02, и 0,25 мг/л для двуокиси хлора, хлора, хлорита и хлората соответственно.

В ряду высоких концентраций, точность достаточная-средние квадратичные отклонения индивидуальных форм определений были менее чем 1 % от среднего значения (для расчета массовых балансов генераторов достаточно - 5%).

В «Унифицированных методах исследования качества вод» [6] также приведена методика

иодометрического определения двуокиси хлора, хлора и хлоритов при их совместном присутствии, где рекомендуется продувка пробы воды воздухом или азотом для удаления двуокиси хлора и хлор-газа перед определением хлоритов. Чувствительность метода ≥ 2 мг/л.

В руководстве по анализу сточных вод [9] указано, что при анализе сточных вод различных предприятий, где совместно присутствуют гипохлорит-, хлорит- и хлораты-ионы определению гипохлорит-ионов иодометрическим методом хлораты не мешают независимо от кислотности раствора. Хлориты выделяют иод из иодида калия быстро в минерально-кислом и очень медленно в уксуснокислом растворе в присутствии ацетат-ионов, т.е. при подкислении анализируемого раствора уксусно-ацетатным буферным раствором (рН=4,5). Поэтому проводят два титрования: одно в слабокислой среде сразу же после подкисления анализируемого раствора, другое в минерально-кислой среде. Через некоторое время после добавления кислоты можно раздельно определить содержание гипохлорит-ионов и (по разности между результатами обоих титрований) содержание хлорит-ионов.

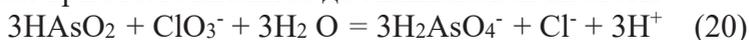
Более точные результаты получаются, если определение гипохлорит-ионов проводить арсенитным методом. Определению этим методом не мешают хлориты, хлораты и перхлораты, но мешают гипобромиты, гипоиодиты, иодиты.

Определение хлорит-ионов. Как указано выше, в минерально-кислых растворах (и в уксуснокислых при достаточной продолжительности взаимодействия) хлориты и гипохлориты вытесняют иод из иодида калия. Хлораты этой реакции не мешают.

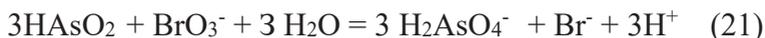
Определение проводят так же, как и определение «активного хлора». С целью упрощения расчета

рекомендуется брать для этого определения такой же объем сточной воды, какой был взят для определения гипохлорит-ионов. Вместо 10 мл 30%-ной уксусной кислоты можно добавлять 10 мл 4 н. серной кислоты и немедленно титровать выделившийся иод.

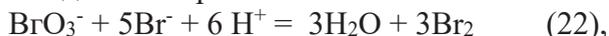
Определение хлорат-ионов. Если к сточной воде, содержащей хлораты, прибавить соляную кислоту и в избытке мышьяковистую, то все хлорат-ионы будут количественно восстановлены мышьяковистой кислотой, которая при этом окислится до мышьяковой кислоты:



Избыток мышьяковистой кислоты оттитровывают броматом калия:



Как только вся мышьяковистая кислота окислится до мышьяковой, первая прибавленная капля раствора бромата вызовет выделение брома:



который обесцвечивает метиловый оранжевый, прибавленный в раствор в качестве индикатора. Исчезновение розовой окраски индикатора хорошо заметно.

Так как вместе с хлорат-ионами титруются гипохлорит- и хлорит-ионы, то на них при расчете результата анализа вводят соответствующую поправку, учитывая содержание этих ионов, найденное методами, приведенными выше.

Определение общего содержания хлора и хлорид-ионов. Для определения общего содержания хлора восстанавливают гипохлорит-, хлорит- и хлорат-ионы до хлорид-ионов солью железа (II) в кислой среде. После этого определяют содержание хлоридов добавлением нитрата серебра, избыток которого оттитровывают

роданидом аммония в присутствии соли железа (III) как индикатора.

8.2. Метод определения с применением N,N-диэтил-пара-фенилендиаминсульфата (ДФД)

Метод с использованием реактива ДФД является международным стандартным методом определения концентрации различных окислителей в воде [3].

В ГОСТе 18190 [10] приведен «Метод раздельного определения свободного хлора, связанного монохлорамина и дихлорамина по методу Пейлина», который собственно и является методом с использованием ДФД-реактива. Может применяться для определения остаточного диоксида хлора в том случае, если в обработанной воде не образуется свободный хлор.

Комитет дезинфекции ЕРА (США) в сообщении [21, раздел 4] приводит аналитические методы определения диоксида хлора, хлоритов и хлоратов в водных растворах.

Для контроля остаточных концентраций диоксида хлора в воде согласованы два метода, указанных в 40 CFR §141.131 (c): DPD (ДФД) Метод, 4500-ClO₂ D и Амперометрический метод II, 4500-ClO₂ E.

Для контроля остаточных концентраций хлорит-иона должны использоваться один из трех методов, указанных в 40 CFR §141.131 (b): Амперометрический метод II, 4500-ClO₂ E; метод ионной хроматографии (Метод ЕРА 300.0) или метод ионной хроматография (Метод ЕРА 300.1).

Инструкции далее определяют, что амперометрическое титрование может использоваться для ежедневного контроля хлорита в системе водораспределения, а ионная хроматография должна

использоваться для ежемесячного контроля хлорита и для дополнительного контроля в системе распределения.

Принцип метода: заключается во взаимодействии всех форм хлора (свободного, связанного хлора, диоксида хлора, хлорит-аниона) с N,N-диэтил-1,4-фенилендиаминсульфатом с образованием при рН 6,2-6,5 соединения красного цвета.

ДФД-Метод может быть использован двумя способами:

- 1) титрованием с раствором соли Мора;
- 2) спектрофотометрически - измерением оптической плотности растворов при длине волны 515 нм.

Настоящий метод применим для суммы концентраций всех форм хлора от 0,0004 до 0,07 ммоль/л. Для более высоких концентраций исследуемую воду необходимо разбавлять.

При наличии в исследуемой воде всех форм хлора проводится ступенчатое определение каждой из форм.

Мешающее влияние могут оказывать другие соединения, которые способны окислять N,N-диэтил-1,4-фенилендиаминсульфат: бром, иод, бромины, иод-амины, озон, перекись водорода, хромат-, перманганат-, нитрат-анионы, катионы железа (III) и меди (II). Для устранения мешающего влияния катионов железа и меди применяют трилон Б.

Ниже приводится методика выполнения анализа [22, раздел 3; 2].

Реактивы:

1. Дистиллированная вода без окислителей.
2. Буферный раствор, рН=6,5: последовательно растворяют в дистил. воде 24 г безводного двухзамещенного фосфата натрия (Na_2HPO_4) или 60,5 г двенадцативодного двухзамещенного фосфата натрия ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \times 12 \text{H}_2\text{O}$) и 46 г

безводного однозамещенного фосфата калия (KH_2PO_4). Добавляют 100 мл раствора трилона Б с концентрацией 8 г/л, затем доводят раствор до 1 л дистил./водой.

3. Раствор N,N-диэтил-1.4-фенилендиаминсульфата (ДФД) с концентрацией 1,1 г/дм³: растворяют 1,5 г пятиводного ДФД-сульфата или 1,1 г безводного ДФД-сульфата в дистил. воде. Прибавляют 8 мл 40%-ной серной кислоты и доводят объем раствора дистил. водой до 1 л. Хранят в темноте, в темном стекле в течение месяца.
4. Основной раствор соли Мора ($\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$) с концентрацией 0,056 N: растворяют 22 г гексагидрата аммоний-железа (II) сернокислого приблизительно в 250 мл дистил.воды, содержащей 5 мл концентрированной серной кислоты в мерной колбе вместимостью 1 л. Доводят объем дистил. водой до метки и перемешивают.
5. Рабочий раствор соли Мора используют свежеприготовленный. В мерную колбу на 100 мл вносят 5 мл основного раствора соли Мора и доводят объем дистил. водой до метки. Каждый раз перед приготовлением рабочего раствора определяют нормальность основного раствора соли Мора с использованием стандартного 0,1 N раствора бихромата калия в присутствии индикатора N-фенилантрапиловой кислоты. Для этого 25 мл 0,1 N бихромата калия разбавляют дистил.водой до 250 мл, приливают 20 мл конц. H_2SO_4 и дают остыть. Затем прибавляют 5-10 капель раствора N-фенил-антрапиловой кислоты и титруют раствором соли Мора. Нормальность основного раствора соли Мора равна : $N = 0,1 \times 25 / V$, где V - объем

раствора соли Мора, израсходованный на титрование раствора бихромата калия.

6. Раствор N-фенилантралиновой кислоты: 0,25 г кислоты растворяют в 12 мл 0,1 N NaOH и разбавляют водой до 250 мл.
7. Иодид калия (KI) кристаллический.
8. Раствор глицина: растворяют 10 г глицина (аминоуксусной кислоты) в 100 мл дистил. воды. Раствор хранят в холодильнике и готовят свежий при помутнении.
9. Раствор серной кислоты: растворяют 5 мл концентрированной H_2SO_4 в 100 мл дистил. воды.
10. Раствор бикарбоната натрия ($NaHCO_3$): Растворяют 27,5 г $NaHCO_3$ в 500 мл дистил. воды.
11. Безводный трилон Б.

Титриметрический метод анализа. Используют обычное лабораторное оборудование и микробюретку вместимостью до 5 мл с ценою деления 0,02 мл.

При добавлении в анализируемую воду глицина устраняется окислительное действие свободного хлора наДФД. Поэтому объем раствора соли Мора, расходуемый на это титрование, эквивалентен только 1/5 содержания диоксида хлора в воде. При добавлении буферного раствора следует убедиться, что объем добавленного буферного раствора достаточен для доведения рН до 6,2-6,5.

Определение начинают сразу же после отбора проб.

1) Определение диоксида хлора. Быстро помещают в коническую колбу вместимостью 250 мл 5 мл буферного раствора, 5 мл раствора ДФД, 200 мг трилона Б, перемешивают и прибавляют 100 мл анализируемой воды, в которую добавили 2 мл раствора глицина. Перемешивают и быстро титруют до обесцвечивания раствором соли Мора. Объем V_1 , мл - объем раствора

соли Мора, пошедший на титрование, эквивалентен содержанию $1/5$ диоксида хлора.

2) Суммарное определение диоксида хлора, свободного хлора и связанного хлора. При значениях рН 6,2-6,5 анализируемой воды в присутствии КІ окислительное действие на ДФД оказывают диоксид хлора, свободный и связанный хлор. При добавлении буферного раствора следует убедиться, что объем добавленного буферного раствора достаточен для доведения рН до 6,2-6,5 анализируемой воды.

Быстро помещают в коническую колбу вместимостью 250 мл 5 мл буферного раствора, 5 мл раствора ДФД, 1 г кристаллического КІ, прибавляют 100 мл анализируемой воды. Перемешивают, оставляют на 2 мин., а затем титруют до обесцвечивания раствором соли Мора. Объем V_2 , мл - объем раствора соли Мора, израсходованный при титровании, эквивалентен суммарному содержанию $1/5$ диоксида хлора, свободного и связанного хлора.

3) Суммарное определение хлорит-аниона и диоксида хлора. При значении рН 2-3 анализируемой воды окислительное действие на ДФД оказывают хлорит-анион и $4/5$ содержания диоксида хлора в воде.

К уже оттитрованной пробе добавить 2 мл H_2SO_4 . Следует убедиться, что значение рН анализируемой воды составляет 2-3. Через 2 минуты добавляют 5 мл раствора бикарбоната натрия. Следует убедиться, что значение рН анализируемой воды составляет 6,2-6,5. Продолжить титрование раствором соли Мора до обесцвечивания раствора. Объем V_3 , мл - объем раствора соли Мора, израсходованный при титровании, эквивалентен суммарному содержанию $4/5$ диоксида хлора и хлорит-аниона.

Формулы расчета концентраций соединений хлора приведены в табл. 8.3.

Таблица 8.3

Расчет концентраций соединений хлора (мг/л)

Титрование	Форма окислителя, которые реагируют		Определяемая форма окислителя	Формула расчета концентраций	Молярная эквивалентная масса (M_3), мг/ммоль
I-V ₁	$ClO_2 + e^- = ClO_2^-$	1/5 ДХ	Диоксид хлора	$5 V_1 \times N_{\text{соли}} \times M_3 \times 10$	13,5
II-V ₂	$ClO_2 + e^- = ClO_2^-$ $ClO^- + 2 H^+ + 2 e^- = Cl^- + H_2O$ $NH_2Cl + H^+ + 2 e^- = NH_3 + Cl^-$	1/5 ДХ+ свободный + связанный хлор	Σ свободного и связанного хлора	$(V_2 - V_1) \times N_{\text{соли}} \times M_3 \times 10$	35,5
III-V ₃	$ClO_2^- + 4e^- + 4 H^+ = Cl^- + 2 H_2O$		Хлориты (ClO_2^-)	$(V_3 - 4 V_1) \times N_{\text{соли}} \times M_3 \times 10$	16,86

8.3 Другие методы

Первая группа методов основана на применении восстанавливающих агентов, таких как KI, оксид мышьяка или органических красителей типа диэтил-п-фенилендиамина (ДФД).

Вторая группа методов основана на применении специфических реагентов, в частности, красителей, которые при окислении изменяют окраску. В работе использованы красители: кислотный хромовый фиолетовый К (АСVK), метилоранж и хлорфеноловый красный (ХФК), которые специфичны только для ClO_2 .

Приведены условия определения на УФ-спектрофотометре «Hewlett Packard 8540 A». Проведено исследование зависимости оптической плотности стандартных растворов Cl_2 и ClO_2 для каждого из красителей при различном значении pH. Представлен графический материал.

В статье [12] обсуждены вопросы образования хлорит- и хлорат-ионов и применяемые аналитические методы их определения. В частности, рассматриваются в сравнительном аспекте метод амперометрического титрования и метод ионной хроматографии.

Обзор основных методов, применяемых для определения микрограммовых количеств ClO_2 , ClO_2^- , Cl_2 и ClO_3^- представлен в работе [13]. Рассмотрена роль подобных определений для контроля хлорных производств, в частности, синтеза ClO_2 . Для каждого из перечисленных веществ приведены наиболее точные и селективные методы определений. Для определения ClO_2 предложены 3 метода: фотометрический с ХФК, амперометрический и хемилюминесцентный. Для определения ClO_2^- рассмотрено 2 варианта определений: прямой и косвенный. Для 1-го варианта рекомендованы

полярографический и вольтамперометрический методы. Косвенное определение ClO_3^- может быть осуществлено путем определения эквивалентных количеств ClO_2 , суммы $\text{Cl}^- + \text{ClO}_2$ и др. Для определения ClO_3^- наиболее эффективен иодометрический метод. Приведен ряд методик для определения всех приведенных форм хлора. Оценена точность рассмотренных методов.

В работе [14] приведены методы непрерывного определения диоксида хлора в воде. В связи с распространением диоксида хлора в качестве дезинфицирующего вещества, имеющего значительные преимущества перед газообразным хлором, появилась необходимость обеспечения оперативного контроля концентрации этого реагента. Для этой цели могут быть использованы колориметрия и электрохимические методы анализа. Колориметрический анализ производится с реактивом ДФД, который в присутствии диоксида хлора дает красное окрашивание с интенсивностью, прямо пропорциональной концентрации исследуемого вещества. Оптическую плотность определяют при длине волны 535 нм. Возможно создание непрерывно работающего фотоколориметра, основанного на этом методе с чувствительностью 1 мкг/л. В качестве электрохимических методов анализа могут быть применены амперометрические методы с открытой 2-х электродной системой, с потенциостатированием и с мембранной электрохимической ячейкой. Все они основаны на измерении плотности тока, протекающего через электрод, которая пропорциональна концентрации диоксида хлора. Наиболее перспективным считается метод, в котором электроды отделены от раствора полупроницаемой мембраной, через которую диффундирует диоксид хлора. На основании этой схемы разработана измерительная ячейка CDE 1,2 с областью измерений 5-500 мкг/л.

Спектрофотометрический метод определения диоксида хлора с хлорфеноловым красным (ХФК) дает возможность количественно определять концентрацию остаточного диоксида хлора после обработки в воде в присутствии хлоритов, хлоратов и гипохлоритов [22, раздел 3].

Принцип метода основан на окислительной реакции диоксида хлора с ХФК с расщеплением ароматического соединения и последующим обесцвечиванием. 1 моль ХФК реагирует с 2 молями ClO_2 . Измеряют оптическую плотность раствора после добавления ХФК на длине волны 575 нм.

Мешающее влияние могут оказывать галогенсодержащие оксиданты, такие как хлораты, броматы, хлориты, хлорамины в высоких концентрациях; свободный хлор при $\text{pH}=7$ и гипохлорит-анион при $\text{pH}=9$, которые реагируют с ХФК, давая голубую окраску, однако реакция протекает медленнее на 5-10 мин., чем с ClO_2 ; нитриты, нитраты и другие сильные анионы в концентрациях более, чем 1 г/л.

Метод используется для анализа природной, питьевой воды и только частично для сточных вод. Предел обнаружения диоксида хлора - 0,05 мг/л. Для концентраций превышающих 0,7 мг/л пробы разводятся. Анализ должен производиться непосредственно после отбора проб, так как концентрация ClO_2 уменьшается со временем в присутствии веществ, способных окисляться, и под действием света.

Принцип колориметрического метода с хромфиолетовой кислотой (АСVK) заключается в обесцвечивании 1,5-бис-(4-метилфениламино-2-натрий сульфонат)-9,10-антрахинона (АСVK) при $\text{pH}=8,1-8,4$ [22,

раздел 3]. Чувствительность метода – 0,04 – 2,5 мг/л ClO_2 .

Измеряют оптическую плотность анализируемых растворов при 550 нм.

В работе [16] приведено определение остаточного озона или диоксида хлора в воде с АСВК.

Для определения остаточного O_3 или остаточного ClO_2 предложено использовать индикатор кислотный хромовый фиолетовый К, известный как краситель для аналитических целей под названием ализариновый фиолетовый 3R. Обесцвечивание этого красителя в буферном растворе аммиак-хлористый аммоний при рН 8,1-8,5 является специфичным для обоих окислителей. Определению не мешает хлор (0-2 мг/л), хлорамины в тех же концен-трациях, хлориты (0-3 мг/л), хлораты (0-2 мг/л). Определение проводят при 548 нм. Предел обнаружения 0,02 мг/л, стандартное отклонение 0,01 мг/л для обоих окислителей. Поскольку метод свободен от влияния сопутствующих в очищенной воде примесей, он рекомендован для определения остаточных концентраций O_3 и ClO_2 в очищенной питьевой воде.

Для определения ДХ в присутствии хлора и хлоритов, что наиболее распространено в практике водоснабжения, предлагается не очень чувствительный тирозиновый метод, которым можно определять ClO_2 в концентрации не ниже 0,3 мг/дм³ [6]. ДХ реагирует с тирозином при рН 4,6-4,8, причем смесь приобретает желто-оранжевую окраску, интенсивность которой прямо пропорциональна содержанию ClO_2 . Определению мешают свободный хлор, который устраняют добавлением малоновой кислоты. Хлориты не мешают определению.

Для определения ДХ в присутствии хлора (но не хлоритов) предлагается более чувствительный метод с о-толидином. Этим методом можно определять ClO_2 в

концентрациях от 0,05 мг/л и выше. Относительно точные результаты получают только при строгом соблюдении условий определения, особенно интервалов времени между отдельными операциями. ДХ дает при рН 1,9 желтую окраску, интенсивность которой пропорциональна содержанию ClO_2 . Определению мешают свободный хлор, который удаляют малоновой кислотой. Хлориты реагируют подобно ДХ [6].

Изучен метод хемилюминесцентного анализа ClO_2 в воде с помощью проточной мембранной ячейки. Исследовано влияние рН реактива и проб, скорости потока и температуры. При значении рН=10 реактива и проб устраняется мешающее влияние HClO и гипохлорит-ионов. Чувствительность метода в пределах 0,05-1,50 мг/л ClO_2 . Установлено, что описываемый метод дает возможность селективного измерения содержания ClO_2 в присутствии Cl_2 . Метод пригоден для определения ClO_2 в водопроводной, речной и сточной воде [17].

. Рассмотрены методы определения Cl_2 и ClO_2 в воде при непрерывном контроле хлора и диоксида хлора в распределительной сети. Рекомендовано использовать метод 3-х электродной амперометрии с проточным датчиком [18].

При контроле производства двуокиси хлора применена автоматизированная система фирмы Spectra Tes. (США) со встроенными спектрофотометрами для измерения содержания ClO_2 . Прибор оснащен радиоизотопным источником излучения, приемным устройством и преобразователем сигналов. Используют прибор для определения концентрации ClO_2 , в процессе производства и в сточных водах [19].

Приведены методы аналитического контроля диоксида хлора, а также его производных хлоритов и хлоратов в процессе обработки природных вод [20].

Применение ClO_2 в технологии водоподготовки требует тщательного аналитического контроля ClO_2 и его производных в обрабатываемой воде, что может быть осуществлено, например, методом УФ-спектрометрии на длинах волн 260 и 359 нм с использованием модифицированных реактивов о-толидина, Fe(II) -о-толидина и HCl -о-толидина. Этот способ обеспечивает возможность изучения кинетики поведения этих соединений в воде на различных стадиях ее обработки. Контроль ClO_2 и ее производных в растворах применяемых реагентов может быть осуществлен иодометрическим способом в сочетании с УФ-фотометрическим. Указано, что эффективное извлечение из воды ClO_2 , ClO_2^- и ClO_3^- обеспечивается применением свежего активного угля.

Фирма Procheck, Höganäs, Швеция, изготовила автоматизированную установку Procheek CLD для непрерывного измерения концентрации химикатов при производстве ClO_2 . Систему используют для определения содержания H_2SO_4 , NaClO_3 и ClO_2 при производстве ClO_2 по методу Mathieson на установке SVP-Lite. Окупаемость стоимости оборудования - 1 год за счет экономии химикатов и энергии [21].

В работе [22] описаны современные методы определения остаточного количества обеззараживающих веществ в питьевой воде с использованием ДФД.

Предложен метод хронопотенциометрии на платино-вом электроде для исследования закономерностей осцилляционных явлений в системе $\text{ClO}_2/\text{ClO}_2^-$ в водных серноокислых растворах с различными добавками [23].

В странах ЕС рекомендуется определять остаточные концентрации хлоритов и хлоратов методом жидкостной хроматографии [5].

Аналитические методы определения диоксида хлора, хлоритов и хлоратов изложены в Методических

рекомендациях [68, раздел 4] (полностью представленных в Приложении) и статье [24], авторы которой делают следующие выводы:

1. Для анализа концентрированных растворов диоксида хлора (контроль производительности генераторов) используются:

- йодометрический метод, который позволяет поэтапным титрованием определять концентрации диоксида хлора, свободного хлора, хлорит- и хлорат-анионов. Относительная ошибка $\leq 5\%$;
- метод прямой абсорбции при 445 нм позволяет определять только концентрации диоксида хлора в диапазоне концентраций 100-700 мг/л; относительная ошибка $\leq 2\%$.

2. Для анализа остаточных концентраций диоксида хлора, хлорит- и гипохлорит-анионов при их совместном присутствии используются:

- титриметрический и фотометрический методы с использованием ДФД; ошибка определения составляет 0,05 мг/л;
- йодометрический с фотометрическим определением иода при 350 нм в диапазоне концентраций 0,01-0,5 мг/л;

3. Для анализа остаточных концентраций диоксида хлора (селективные методы):

- фотометрический с хлорфеноловым красным в диапазоне концентраций 0,02-0,7 мг/л; относительная ошибка $\leq 5\%$;
- фотометрический с хромфиолетовой кислотой в диапазоне концентраций 0,1-1,5 мг/дм³.

4. Для анализа остаточных концентраций хлорит- и хлорат-анионов используется метод ионной хроматографии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Фомин Г.С. Вода. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам. Энциклопедический справочник / 2-е изд., перераб. и дополн. М. “Протектор”. 1995. 624 с.
2. Standart Methods for the Examination of Water and Wastewater, APHA, AWWA and WPCF, Washington, D.C.(14th Ed., 1976).
3. ИСО 7393-1: 1985. Качество воды. Определение свободного и общего хлора. Ч.1. Титриметрический метод с применением N,N-диэтил-1,4-фенилендиамина // В кн. Г.С. Фомин. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам. Энциклопедический справочник. 2-е изд., перераб. и дополн. М. 1995 С.134-139.
4. Standart Methods for the Examination of Water and Wastewater, APHA, AWWA and WEF, Washington, D.C.(20th Ed., 1998).
5. EN ISO 10304-4:1999. Качество воды. Определение растворенных анионов методом жидкостной ионной хроматографии. Часть 4. Определение хлората, хлорида и хлорита в воде с малыми степенями загрязнения.
6. Унифицированные методы исследования качества вод. Часть 1. Методы химического анализа вод. Том 1. Основные методы. М. СЭВ.1987 г.
7. Härtung G., Quentin K.-E. Bestimmung von Chlordioxid und Chlorit im Trinkwasser. *Z. Wasser- und Abwasser-Forsch.* 1984. 17(2). 50, 55-57, 59-62.

8. Duchesne D., Lafrance P. Méthodes d'analyses du bioxyde de chlore. *Sci. et techn. Eau.* 1986. 19(1). 73-74, 77-78.
9. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М. Химия, 1984. 448 с.
10. ГОСТ 18190-72. Вода питьевая. Метод определения остаточного активного хлора. Вода питьевая. Методы анализа. Издание официальное. М. Издательство стандартов. 1976. С. 70-76.
11. Chiswell B., O'Hailoran K.R., Rauchle G. P. Analysis of oxychlorine species of potable water. Austral. Water and Wastewater Assoc. 13th Fed Conv., Canberra. Prep. Pap. Barton, 1989. V 1,2. P. 465-469.
12. Gregory D. Dealing With Chlorine Dioxide by-Products. *Option. AWWA.* 1998. V.5. P.6-7.
13. Principales méthodes analytiques applicables au dosage de traces de chlore, de chlorite et de chlorate lors du traitement des eaux douces par le dioxyde de chlore. C. Madec et al. *Analisis.* 1987. 15(2). 69-76.
14. Reiß G. Kontinuierliches Meßverfahren zur Chlordioxidbestimmung in Wasser. *Chem.-Techn. (BRD).* 1990. 19(5). 31, 32, 34, 37.
15. Determination of residual ozone or chlorine dioxide in water with ACVK-an update version. W.J. Masschelein et al. *Ozone: Sci. and Eng.* 1989. V.11(2). P. 209-215.
16. Бо Д., Герасимов Г.Н. Практика озонирования в обработке питьевых вод. *Водоснабжение и санитарная техника.* 2000. № 1. С.26-29.
17. Saksa D. J., Smart R. B. Chemiluminescent analysis of chlorine dioxide with a membrane flow cell. *Environ Sci and Technol.* 1985. V.19(5). P. 450-454.
18. Kurz D. Kontinuierliche Chlor- und Chlordioxid-Überwachung im Verteilernetz. *Gas - Wasser - Abwasser.* 1987. 67(5). 305-308.

19. New technology Instrumentation. *Pulp. and Pap. Int.* 1995. V.37(6). P. 110.
20. Valente J. Chlorite et chlorate en tant que sous-produits de reaction résultant du traitement des eaux par le bioxyde de chlore et leur surveillance analytique. *Water Supply.* 1986. V.4(3). P.141-166.
21. Big savings through improved chlorine dioxide analysis. *Pulp and Pap. Int.* 1995. V.37(6). P.112.
22. Palin A.T. Current DPD methods for disinfectant residual measurement. *J. Inst. Water Eng. and Sci.* 1986. V.40(6). P.501-510.
23. Platinum as a chlorine dioxide/chlorite redox electrode in ClO₂-based oscillating reactions and a new semibatch oscillator: The ClO₂ -acetone System with in flow. A. Volford et al. *J. Phys Chem.* 1997. V.101(19). P. 3720-3726.
24. Петренко Н.Ф., Деревянко Т.О., Кизлова М.И. Аналитические методы определения в воде диоксида хлора, хлорит- и хлорат-анионов. *Актуальні проблеми транспортної медицини.* 2008. №4(14). С. 95-102.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В отличие от предыдущего издания эта глава названа более скромно: не «обсуждение», а «заключение». Как отмечено во введении автором сознательно предпринята попытка фокусирования на технологических аспектах использования диоксида хлора в водоподготовке. Сравнительные аспекты применения сильных окислителей (хлора, диоксида хлора и озона) подробно рассмотрены в обсуждении соответствующей книги, опубликованной накануне [1].

Анализ общих и частных вопросов применения диоксида хлора в водоподготовке показывает, что это средство оптимизирует качество питьевой воды на всех стадиях технологического процесса.

Так, на стадии предокисления природной воды введение диоксида хлора улучшает процесс коагуляции, снижает концентрации органических соединений и неорганических восстановителей, улучшает органолептические показатели воды (вкус и запаха), инактивирует бактерии и вирусы. На стадии предокисления природной воды традиционно применяются дозы диоксида хлора 1-5 мг/л, после чего необходимо удаление избытка хлоритов, которые эффективно устраняются активным углем, обработкой воды восстановителями или окислителями.

Проведенные исследования процесса предокисления природной воды низкими дозами диоксида хлора ($\leq 0,5$ мг/л) показали, что достаточными дозами диоксида хлора на стадии предокисления являются величины, которые соответствуют поглощению окислителя за 30 мин., а последующая коагуляция поливалентными ионами металлов приводит к

значительному снижению концентрации образовавшихся хлорит-ионов.

На стадии постобеззараживания диоксидом хлора воды в РЧВ обеспечивается соответствие ее микробиологического качества нормативным требованиям, сохранение его в водораспределительной системе, удаление биопленок и микробных обрастаний систем водораспределения и, как следствие, предотвращение образования таковых.

Применение растворов диоксида хлора для дезинфекции водоочистного оборудования, в том числе сорбентов, ионообменных смол и др. фильтрующих материалов является в высшей степени многообещающим. «Обростание» активных углей и других сорбентах микроорганизмами, в том числе условно-патогенными *Ps. aeruginosa*, приводит к инфицированию воды и сокращает срок использования фильтрующих материалов. Экспериментальные и натурные исследования подтвердили эффективность применения растворов диоксида хлора в концентрациях 2-10 мг/л для дезинфекции фильтров с активным углем при их «обростании» бактериями (мезофильными, БГКП, *Ps. aeruginosa*). Такая дезинфекция приводит к длительному бактериостатическому эффекту благодаря адсорбции хлоритов на поверхности активного угля.

Результаты гигиенической апробации применения диоксида хлора для обеззараживания воды в системе оборотного водоснабжения ЗАО «Запорожжокс» показывают, что сочетание бактерицидной эффективности этого дезинфектанта с пролонгированным действием позволяет при дозе 2 мг/л, вводимой двукратно с интервалом 8-24 часа, обеспечить эффективное обеззараживание оборотной воды. В результате проведенных исследований разработана и внедрена схема

двухстадийного обеззараживания воды в системе оборотного водоснабжения с максимальным использованием окислительного потенциала диоксида хлора.

Представляется очень перспективным применение диоксида хлора для обеззараживания сточных вод локальных объектов, в особенности тех, которые входят в группу повышенного эпидриска (инфекционные больницы, системы водоотведения международных аэропортов, места компактного проживания мигрантов, пр.).

Применение диоксида хлора в различных отраслях промышленности освещено конспективно, что неудивительно, так как эта тема заслуживает отдельного анализа. Весьма перспективным является использование диоксида хлора в пищевой промышленности, особенно когда идет речь об обеспечении эпидемической безопасности скоропортящихся продуктов питания и надлежащей санитарной обработки систем технологического водоснабжения. Эта сфера применения для Украины совершенно не разработана, тогда как во многих странах мира диоксид хлора широко применяется для этих целей. Можно предположить, что такое «вторичное» применение диоксида хлора, в том числе в различных отраслях пищевой промышленности, получит свое развитие параллельно со становлением «первичного» - в технологиях водоподготовки.

Экологическому аспекту использования диоксида хлора мы уделили, по сравнению с первым изданием, более существенное внимание. Как известно, вопросы экологической безопасности являются приоритетными при внедрении любой, в том числе, водоочистной технологии. Если отталкиваться от тех немногочисленных данных литературы, которыми мы располагаем, и результатов собственных исследований, подробно изложенных в

соответствующем разделе, следует считать, что диоксид хлора является средством, безвредным для окружающей среды.

Не являясь экономистом, автор не считал возможным подробное освещение этого аспекта применения диоксида хлора, сославшись лишь на некоторые доступные ему данные литературы. Здесь имеет смысл еще раз сослаться на давнюю (1974 год), но вряд-ли утратившую актуальность работу американских авторов [35, раздел 4], где эксплуатационные затраты при использовании диоксида хлора оцениваются приблизительно на 50 % выше, чем при обработке хлором. На самом деле здесь нет ничего удивительного, поскольку лучшее никогда не стоило, не стоит и не будет стоить дешевле худшего.

Данные автора по технико-экономическому обоснованию внедрения диоксида хлора в технологии водоподготовки весьма конспективны. Приведен ориентировочный (то есть далеко не полный) экономический эффект только по одному г. Ильичевск (Черноморск), где за два года за счет снижения числа больных гепатитом А сэкономлено порядка 56 тыс. грн. Можно предположить, что суммарный эффект только по населенным пунктам Украины, где питьевая вода является эпидемически опасной, будет весьма существенным. Если же обобщать проблему здоровья, то инвестиции в него следует считать наиболее выгодными. Если посчитать, сколько стоит лечение заболеваний и каков ущерб от смерти трудоспособного члена общества.

В экономическом контексте следует констатировать наиболее распространенное мнение оппонентов диоксида хлора относительно отсутствия производства собственного хлорита натрия. Подобного рода возражения, с нашей точки зрения, лежат в плоскости известной поговорки: «Кто хочет что-то сделать – ищет средства, кто не хочет

ничего делать – ищет причины». Совершенно очевидно: говорить об отсутствии отечественного хлорита натрия при существующей реальной возможности его получения на предприятиях, где производят гипохлорит натрия - это именно «искать причины». А можно пойти по пути такой страны как Италия, где в настоящее время работает порядка 4000 генераторов диоксида хлора, а химическая корпорация «Caffarro» не только полностью обеспечивает внутренние потребности в хлорите, но и является крупнейшим мировым экспортером этого реагента. Это еще одно подтверждение того, что внедрение данной технологии в общепринятую практику хозяйственно-питьевого водоснабжения населенных пунктов является задачей государственного масштаба.

И, наконец, вниманию читателей представлен раздел по методам анализа диоксида хлора и его производных, который, хочется надеяться, станет полезным персоналу производственных лабораторий водоканалов.

В заключение хотелось бы вернуться к тому, с чего начиналось обсуждение в первом издании – к приглашению к дискуссии. В различные годы как до, так и после выхода в свет первого издания этой книги, автор этой работы опубликовал три статьи [2-4], посвященных критическому анализу некоторых публикаций по диоксиду хлора, которые завершала авторская ремарка о целесообразности обмена мнениями по данному вопросу. К сожалению, отклика не последовало. В этой связи, следует упомянуть уже давнюю публикация [5], посвященная анализу диоксида хлора как альтернативного метода хлорирования воды, которая дает весьма ограниченное представление о данной проблеме, по крайней мере, с точки зрения многоаспектности обширного мирового опыта применения данного реагента. Жизнь показывает правильность нашего несогласия с мнением

авторов этой статьи относительно того, что отечественный вклад в решение данной проблемы не пошел дальше «стадии НИР». Последовавший в последние 15 лет пусть скромный, но опыт внедрения диоксида хлора в практику отечественной водоподготовки и данная работа являются тому подтверждением.

Поэтому, остается выразить надежду, что этот скромный труд получит объективную оценку специалистов тех областей знаний, которые представлены здесь. Если это произойдет, автор будем считать свою миссию выполненной.

В заключении хотел бы выразить искреннюю признательность тем, кто откликнулся на мою просьбу о помощи в публикации этой книги:

Украинская ассоциация предприятий водопроводно-канализационного хозяйства «Укрводоканалэкология» (директор Александр Михайлович Шкинъ).

Частное акционерное общество «Акционерная компания «Киевводоканал» - председатель правления – генеральный директор Дмитрий Юрьевич Новицкий; главный инженер Владимир Андреевич Костюк.

ООО «Укрхимстандарт» - директор Александр Юрьевич Бондарчук.

ООО «Лаваль» - директор Валерий Александрович Молочков.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мокиенко А.В. Обеззараживание воды. Гигиенические и медико - экологические аспекты. Том 4. Ультрафиолетовое облучение и комбинированные методы. Одесса. ПП «Фенікс». 2020. 378 с.

2. Мокиенко А.В. Диоксид хлора: критический анализ некоторых публикаций. *Вода і водоочисні технології*. 2003. №3(7). С.68-71.
3. Мокиенко А.В. О безопасности диоксида хлора или критический анализ публикаций-2. *Вода і водоочисні технології*. 2006. №1 (17). С.23-27.
4. Мокиенко А.В. О безопасности диоксида хлора: экспериментальное, аналитическое и концептуальное обоснование. *Вода і водоочисні технології*. 2008. №6(30). С. 33-39.
5. Слипченко В.А., Слипченко А.В. Исследование альтернативных методов хлорирования воды. Диоксид хлора. *Вода і водоочисні технології*. 2004. № 4(12). С. 31-60.

ПРИЛОЖЕНИЕ



МІНІСТЕРСТВО ОХОРОНИ ЗДОРОВ'Я УКРАЇНИ
ДЕРЖАВНА САНІТАРНО-ЕПІДЕМІОЛОГІЧНА
СЛУЖБА

2. Комунальна гігієна.

2.4. Питна вода та водопостачання населених місць.

САНІТАРНО-ЕПІДЕМІОЛОГІЧНИЙ НАГЛЯД ЗА
ЗНЕЗАРАЖУВАННЯМ ВОДИ У СИСТЕМАХ
ЦЕНТРАЛІЗОВАНОГО ГОСПОДАРСЬКО-ПИТНОГО
ВОДОПОСТАЧАННЯ ДІОКСИДОМ ХЛОРУ

Методичні рекомендації
МР 2.2.4 - 147 - 2007

Видання офіційне
Київ - 2007

ПЕРЕДМОВА

1. Методичні рекомендації “Санітарно-епідеміологічний нагляд за знезаражуванням води у системах централізованого господарсько-питного водопостачання діоксидом хлору” (далі - методичні рекомендації) визначають порядок здійснення державного санітарно-епідеміологічного нагляду за здійсненням знезараження діоксидом хлору води централізованого господарсько-питного водопостачання, порядок впровадження діоксиду хлору у технології підготовки питної води, методи контролю залишкових концентрацій у питній воді діоксиду хлору, хлору та хлорит-іону, заходи безпеки при експлуатації обладнання, що генерує та дозує діоксид хлору.

2. Методичні рекомендації призначені для використання фахівцями державної санітарно-епідеміологічної служби при здійсненні державного санітарно-епідеміологічного нагляду за експлуатацією систем централізованого господарсько-питного водопостачання, а також можуть використовуватись іншими суб'єктами відносно у сфері питної води та питного водопостачання.

3. Методичні рекомендації розроблені колективом авторів у складі:

- д.мед.н., проф., Гоженка Анатолія Івановича к.б.н., с.н.с. Петренко Наталії Федорівни; к.мед.н., с.н.с. Мокієнка Андрія Вікторовича (Державне підприємство “Український науково-дослідний інститут медицини транспорту” МОЗ України (65039, м. Одеса, вул. Канатна, 92; тел. 8(048)728-1452);

- к.мед.н., Засипки Любов Гнатівни, Коглик Людмили Сергіївни, Кільдишова Алли Миколаївни (Одеською обласною санітарно - епідеміологічною службою (65029, м.Одеса, вул. Старопортофранківська, 8; 8(048)723-4842);

- академіка АМН України, д.мед.н., проф. Сердюка Андрія Михайловича, д.мед.н., проф. Прокопова В'ячеслава Олександровича (Інститут гігієни та медичної екології ім.О.М.Марзєєва АМН України (02660, м. Київ, вул. Попудренко, 50; т.8(044)559-73-73);

- к.мед.н., Пономаренка Анатолія Миколайовича, Ситенка Михайла Антоновича (Департамент державного санітарно-епідеміологічного нагляду МОЗ України (01021 м. Київ, вул. Грушевського, 7; 8(044) 253-3900);

Введено у дію вперше.

© Видання офіційне
Міністерство охорони здоров'я
України
Державна санітарно-епідеміологічна
служба

Ці методичні рекомендації не можуть
бути повністю або частково
відтворені, тиражовані і поширені
без дозволу Головного державного
санітарного лікаря України

Методичні рекомендації
“Санітарно-епідеміологічний нагляд за знезаражуванням
води у системах централізованого господарсько-питного
водопостачання діоксидом хлору”

1. Загальні положення

1.1. Методичні рекомендації “Санітарно-епідеміологічний нагляд за знезаражуванням води у системах централізованого господарсько-питного водопостачання діоксидом хлору” (далі - методичні рекомендації) призначені для використання фахівцями державної санітарно-епідеміологічної служби при здійсненні державного санітарно-епідеміологічного нагляду за експлуатацією систем централізованого господарсько-питного водопостачання, а також можуть використовуватись іншими суб'єктами відносин у сфері питної води та питного водопостачання.

1.2. Проблема забезпечення населення України доброякісною питною водою надзвичайно гостра і зумовлена, насамперед, такими чинниками, як низьке питоме водозабезпечення територій, еколого-гігієнічні проблеми джерел питного водопостачання, відсутність сучасних технологій водопідготовки та відповідної нормативно-методичної документації.

Протягом останнього 10 - річчя (1995 - 2004 роки) в Україні було офіційно зареєстровано 61 спалах гострих кишкових інфекцій, пов'язаних з водним фактором передачі збудника. Постраждало 8083 осіб, у тому числі - 50,2% діти. За інтенсивністю епідемічного процесу найбільш масовими були спалахи ротавірусної інфекції - 40,5 % (3353 особи) від загальної кількості постраждалих та вірусного гепатиту А (далі - ВГА) - 34,8% (2814 особи). Спалахи реєструвались на 17 адміністративних територіях усіх регіонів України. За 10 років кількість зареєстрованих випадків ВГА сягнула 550 тисяч осіб. Сумарні збитки тільки за цією патологією оцінюються у 3,19 млрд. грн. [1].

Враховуючи викладене, в Державних санітарних правилах і нормах “Вода питна. Гігієнічні вимоги до якості води централізованого господарсько-

питного водопостачання”, затверджених наказом МОЗ від 23.12.96 № 383, зареєстрованим в Міністерстві юстиції України 15.04.97 за № 136/1940 (далі ДСанПіН № 383-96), у порівнянні з ГОСТ 2874-82 “Вода питьевая. Гигиенические требования и контроль за качеством” (далі ГОСТ 2874-82) передбачено суттєве доповнення переліку епідемічних показників безпеки питної води, що, зокрема, регламентують відсутність в ній вірусів.

Всесвітньою організацією охорони здоров'я визнано, що ефективне знезаражування води - це першочерговий захід водопідготовки, тому що: “Инфекционные болезни, вызванные патогенными бактериями, вирусами, простейшими или паразитарными агентами, являются наиболее типичными и широко распространенными факторами риска для здоровья, связанными с питьевой водой” [2].

1.3. Для реалізації гігієнічних вимог до якості питної води необхідно впровадити в практику водопідготовки сучасні ефективні технології очистки та знезаражування води.

Сучасні гігієнічні критерії оцінки знезаражування питної води полягають у наступному:

- безумовна ефективність бактеріцидної дії по відношенню до вегетативних та спорових форм мікроорганізмів, вірусів, цист кишкових найпростіших тощо;

- наявність післядії, що визначає епідемічну надійність засобу (відсутність явища реактивації, ефективність знезаражування води по відношенню до вторинного мікробного забруднення);

- відсутність гігієнічно значущих змін фізико-хімічного складу та органолептичних властивостей обробленої води при збереженні показника її фізіологічної повноцінності;

- відсутність явищ деструкції та трансформації хімічного складу знезараженої води, її токсичної дії у найближчому та в далекому майбутньому на організм людини;

- наявність супровідних сприятливих ефектів (дезодорації, зниження каламутності, кольоровості, концентрації органічних та неорганічних забруднювачів та ін.) [3].

На сьогодні в Україні основним засобом знезаражування води централізованого господарсько - питного водопостачання є хлорування [4, 5, 6]. Результати наукових досліджень свідчать, що хлорування води, як метод знезаражування, має істотні недоліки, до яких, насамперед, відносять утворення токсичних хлорорганічних сполук, низьку

віруліцидну та протозооцидну активність, формування хлоррезистентної мікрофлори [7 -12].

Згідно з положеннями Закону України "Про питну воду та питне водопостачання" від 10.01.2002 № 2918-III одним із принципів державної політики у сфері питної води та питного водопостачання є: "Наближення вимог державних стандартів на питну воду, технологій виробництва питної води, а також засобів вимірювання і методів оцінки до відповідних стандартів, технологій, засобів і методів, прийнятих у Європейському Союзі".

Альтернативою хлору є діоксид хлору, який широко застосовують у країнах Європейського Союзу, США тощо. Знезаражена діоксидом вода відповідає сучасним гігієнічним вимогам [9-12].

1.4. В СРСР та в Україні, з метою підвищення ефективності знезараження та попередження утворення специфічних запахів у воді, використання діоксиду хлору рекомендовано "Инструкцией по контролю за обеззараживанием хозяйственно-питьевой воды и за дезинфекцией водопроводных сооружений хлором при централизованном и местном водоснабжении", затвердженою заступником головного державного санітарного лікаря СРСР 25.11.1967. На сьогодні цей спосіб знезараження води знаходить все більше застосування в практиці водопідготовки, що викликає необхідність посилення державного санітарно-епідеміологічного нагляду за його впровадженням.

1.5. Методичні рекомендації щодо проведення державного санітарно-епідеміологічного нагляду за знезараженням води у системах централізованого господарсько-питного водопостачання діоксидом хлору розроблені в Україні вперше.

2. Фізико-хімічні властивості та токсикологічна характеристика діоксиду хлору

Діоксид хлору, оксид хлору (IV), двоокис хлору - ClO_2 , молярна маса 67,457 г/моль, при нормальних умовах - газ жовто-зеленого кольору, з різким запахом; температура кипіння +11 оС, густина газу відносно повітря 2,326, окислювально-відновлювальний потенціал (ОВП) - 1,5 Вт; розчинність у воді при 25 °С - 81,6 г/дм³ [12, 14].

Діоксид хлору при розчиненні у воді не гідролізується, залишається як молекулярно розчинений газ у інтервалі рН= 6-9, характерному для питної води, а у лужному середовищі (рН>11) протікає реакція окислювально-

відновного диспропорціонування з утворенням хлоритів та хлоратів [12, 14]. Діоксид хлору - відносно нестійкий газ, його неможливо стиснути і перетворити в рідину, при об'ємній концентрації у повітрі і 10 % може вибухнути.

Розчини діоксиду хлору з концентраціями 20 - 30 г/дм³ нестабільні; розбавлені розчини (до 1 г/дм³) відносно стійкі. Фактори, що впливають на стабільність цих розчинів - рН, висока температура та дія світла [11, 12, 14].

На відміну від хлору діоксид хлору окислює органічні речовини з утворенням органічних сполук, що містять кисень (спирти, кетони, альдегіди та ін.), не утворює хлорорганічні речовини (ТГМ, хлорфеноли тощо), не реагує з аміаком та солями амонію з утворенням хлорамінів; не реагує з бромідами з утворенням броматів на відміну від озону [12, 14].

У процесі окислення та знезаражування діоксид хлору відновлюється до хлорит-аніону (ClO₂⁻) та хлорид-аніону (Cl⁻); можливе утворення незначної кількості хлорат-аніону (ClO₃⁻) та гіпохлорит-аніону (ClO⁻) [12, 14].

За даними ВООЗ рекомендована концентрація діоксиду хлору в питній воді не встановлена у зв'язку з його швидким розпадом. Тимчасово рекомендована величина для хлоритів (0,2 мг/дм³) забезпечує достатній захист від потенційної токсичності діоксиду хлору: "Эта величина рассматривается как временная, поскольку применение диоксида хлора в качестве обеззараживающего средства может приводить к превышению ориентировочной величины для хлорита, но трудности, связанные с соблюдением рекомендуемой величины, никогда не должны ставить под угрозу необходимое обеззараживание" [4].

Установлено, що пороговою концентрацією діоксиду хлору за впливом на запах води є 0,45 - 0,40 мг/дм³. Присмак інтенсивністю 1 - 2 бали виявляється при більш високих концентраціях цієї сполуки у воді [12].

В Україні для води об'єктів господарсько-питного та культурно-побутового водокористування гранично-допустима концентрація (далі - ГДК) хлорит-аніонів складає 0,2 мг/дм³, хлорат-аніонів - 20 мг/дм³ [24].

Хлорит-аніони, що потрапляють із стічними водами до природних водоймищ, швидко відновлюються до хлорид-аніонів і тому безпечні для довкілля [12, 21].

За нормативами США (IBWA, FDA, EPA) для питної води концентрація

залишкового діоксиду хлору та хлорит-аніону не повинна перевищувати 1,0 та 0,8 мг/дм³ відповідно [12, 25].

За рекомендаціями ВООЗ (2004 р.) [26] залишкові концентрації хлорит-аніону та хлорат-аніону не повинні перевищувати 0,7 мг/дм³.

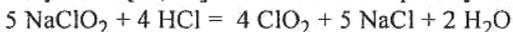
Діоксид хлору (газ) - сполука 1-го класу небезпечності, ГДК у повітрі робочої зони складає 0,1 мг/м³ [7, 16].

3. Генерування діоксиду хлору та дозування його у воду

Для обробки води діоксид хлору одержують на місці використання у вигляді водного розчину за допомогою спеціального обладнання, яке призначене для синтезу розчину діоксиду хлору, розбавлення в разі необхідності та дозування його в проточну водопровідну систему або до резервуару з водою.

До найбільш розповсюджених методів промислового одержання діоксиду хлору відносяться окислення хлоритів або відновлення хлоратів.

Метод отримання діоксиду хлору з хлориту натрію та соляної кислоти найчастіше використовується для знезаражування питної води. Цей метод відповідає вимогам до якості розчину, піддається автоматизації, контролю, безпечний в експлуатації [11, 12]. Хімізм даного процесу наступний:



Для повного перетворення хлорит-аніону у діоксид хлору застосовують 300 % надлишок соляної кислоти у порівнянні зі стехіометричними кількостями. Водневий показник (рН) реакційного середовища повинен мати значення 0,5 - 1,0.

Складовою частиною обладнання є генератори для синтезу діоксиду хлору, де виробляється 2% розчин діоксиду хлору із розбавлених водних розчинів хлориту натрію (7,5%), соляної кислоти (9%) або концентрованих водних розчинів хлориту натрію (24,5%), соляної кислоти (30-38 %) та води, що залежить від продуктивності водоочисних споруд.

Генератори повністю автоматизовані і працюють за принципом пропорційного генерування та дозування залежно від потоку води, що обробляється, та дози діоксиду хлору, що необхідна для знезаражування.

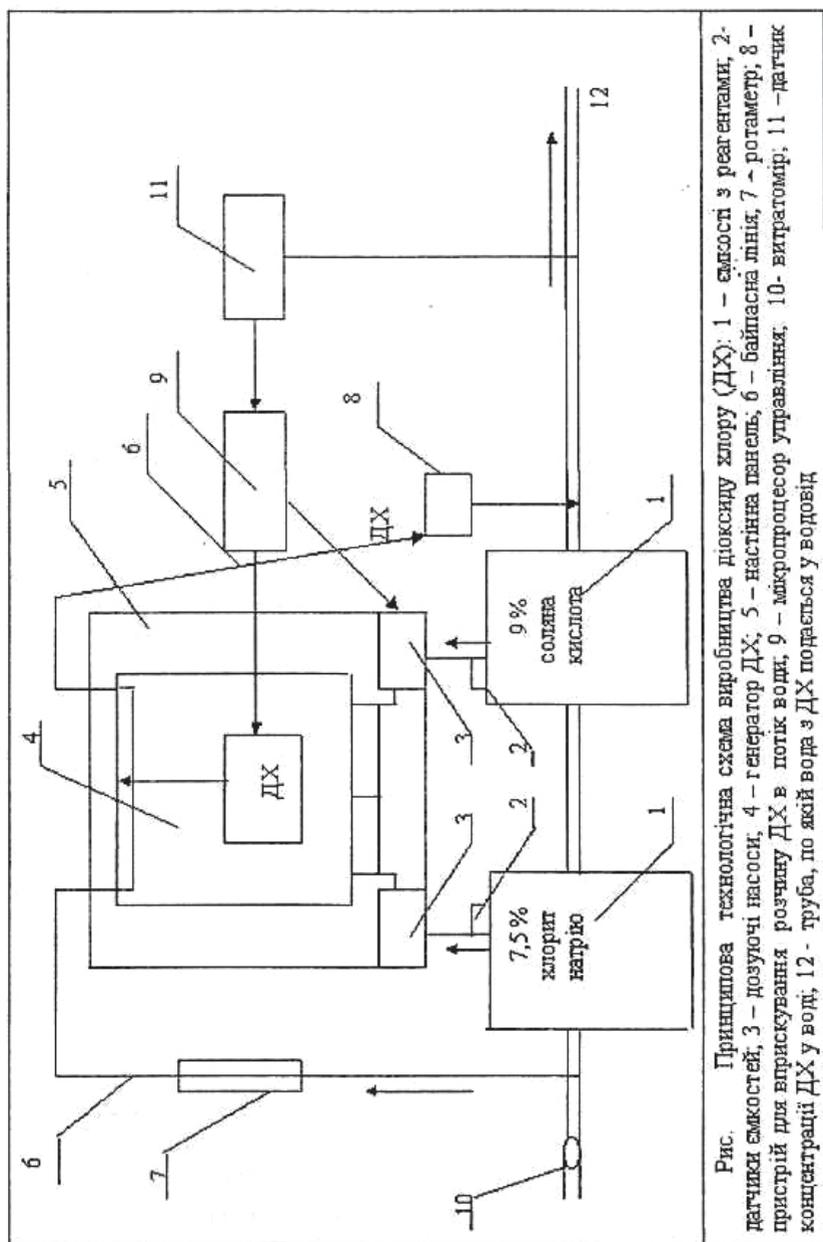
Зразок технологічної схеми генерування діоксиду хлору, де використовують розбавлені реагенти, наведено на рисунку.

Реагенти (7,5% розчин хлориту натрію і 9% розчин соляної кислоти) з окремих ємностей (1) подаються дозуючими всмоктуючими насосами (3) до генератора діоксиду хлору (4), який знаходиться на стінній панелі (5).

Отриманий діоксид хлору у вигляді 2 % розчину розбавляється у байпасній лінії водою (6) до необхідної концентрації і надходить до пристрою (8) для вприскування у трубопровід дозування (12) і далі безпосередньо у водовід. Усі технологічні операції знаходяться під контролем мікропроцесора управління (9), який регулює дозування реагентів всмоктуючими насосами (3) через датчики ємностей (2), контролює тиск води за даними ротаметра (7) та витратоміра (10), концентрацію діоксиду хлору у воді від датчика (11) і залежно від цих даних регулює відповідне генерування діоксиду хлору. Для надійності експлуатації передбачена комплектація резервним генератором, який автоматично вмикається при вилученні із експлуатації основного генератора.

Для синтезу діоксиду хлору з високими виходами використовують метод взаємодії концентрованих розчинів хлориту натрію з газоподібним хлором під вакуумом. Отримані розчини діоксиду хлору містять залишковий хлор < 5 % від отриманого діоксиду хлору, але контроль за реакцією ускладнюється.

Процес хлорит/хлор, з одного боку, дає високі виходи діоксиду хлору та низькі концентрації залишкового хлору, з другого - значно ускладнює обладнання та підвищує ризик небезпеки експлуатації складної системи [12].



5. Порядок впровадження технології знезаражування води діоксидом хлору

5.1. Для впровадження технології знезаражування води діоксидом хлору на підприємстві необхідним є проведення попередніх досліджень із залученням фахівців науково-дослідних установ, акредитованих та атестованих у системі державної санітарно-епідеміологічної служби Міністерства охорони здоров'я України.

5.2. На основі проведених досліджень фаховими проектними установами / організаціями відповідно до ТУ У 45.6-30778131-003:2007 "Водозабезпечення очисне за допомогою діоксиду хлору. Технічні умови" розробляються проект та технологічний регламент для підприємства (водоканалу, водоочисної станції тощо), як експлуатаційної організації. Проект та технологічний регламент узгоджуються відповідно до чинного законодавства, зокрема при здійсненні запобіжного державного санітарно-епідеміологічного нагляду.

5.3. Обладнання для генерування та дозування діоксиду хлору, а також вихідні реагенти (хлорит натрію, соляна кислота) повинні відповідати вимогам чинного законодавства, зокрема мати позитивні висновки державної санітарно-епідеміологічної експертизи та регламенти використання в галузі питного водопостачання.

5.4. Монтаж та запуск обладнання для генерування та дозування діоксиду хлору проводиться на основі вимог ТУ У 45.6-30778131-003:2007 "Водозабезпечення очисне за допомогою діоксиду хлору. Технічні умови".

6. Порядок здійснення поточного державного санітарно-епідеміологічного нагляду та лабораторно-виробничого контролю за якістю води, що знезаражена діоксидом хлору

6.1. Основною метою знезаражування діоксидом хлору води централізованого господарсько-питного водопостачання є епідемічна безпека, хімічна нешкідливість та сприятливі органолептичні властивості питної води.

6.2. Знезаражування діоксидом хлору води централізованого господарсько-питного водопостачання необхідно проводити, коли:

- вода джерел водопостачання є епідемічно небезпечною, тобто містить патогенні бактерії, віруси, цисти кишкових найпростіших тощо;
- вода джерел водопостачання має підвищений вміст органічних

речовин (для попередження утворення хлорорганічних сполук);

- вода має лужне значення водневого показника;
- водорозподільна мережа знаходиться у незадовільному санітарно-технічному стані.

6.3. У загальному випадку доза діоксиду хлору, що вводиться в очищену воду (резервуар чистої води), не повинна перевищувати 0,5 мг/дм³.

6.4. Доза діоксиду хлору, що вводиться на стадії передокислення, визначається експериментально, залежно від якості природної води.

6.5. У загальному випадку залишкові концентрації:

- діоксиду хлору у воді після 15 - 30 хв. контакту повинні мати значення не менше 0,1 мг/дм³;
- діоксиду хлору у всіх точках водорозподільних мереж повинні бути не менше 0,05 мг/дм³;
- хлоритів у воді, що надходить до споживачів, не повинні перевищувати 0,2 мг/дм³.

6.6. При здійсненні поточного санітарно-епідеміологічного нагляду та лабораторно-виробничого контролю за якістю води, що знезаражена діоксидом хлору, необхідно дотримуватись вимог відповідних нормативних документів - ГОСТ 2874-82, ДСанПіН № 383.

6.7. Доза діоксиду хлору, що вводиться для знезаражування та залишкова концентрація його в воді після резервуару чистої води перед подачею в водопровідну мережу визначаються автоматичними аналізаторами та реєструються в спеціальному журналі за визначеним інтервалом часу.

6.8. При проведенні лабораторно-виробничого контролю залишкові концентрації діоксиду хлору та хлоритів визначають за методикою, наведеною в додатку 1.

6.9. При знезаражуванні води діоксидом хлору в дозах, які зазначені в пункті 6.5, утворення хлоратів у концентраціях, що перевищують ГДК (20 мг/дм³), неможливе. Отже, їх визначення необов'язкове.

6.10. У процесі експлуатації обладнання для генерування та дозування діоксиду хлору обов'язковим є виконання заходів безпеки.

7. Заходи безпеки при експлуатації обладнання.

До введення обладнання в експлуатацію необхідно провести санітарно-епідеміологічну оцінку щодо відповідності виробничих приміщень та умов праці вимогам ГОСТ 12.3.002-75 "ССБТ. Процессы производственные. Общие требования безопасности", ГОСТ 12.2.003-91 "ССБТ. Оборудование

производственное. Общие требования безопасности", ГОСТ 12.1.007-76 "ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности", ДСН 3.3.6.037-99 "Санітарні норми виробничого шуму, ультразвук та інфразвук", ДСН № 3.3.6.039-99 "Державні санітарні норми виробничої загальної та локальної вібрації", СанПіН 236-96 "Державні санітарні норми і правила захисту населення від впливу електромагнітного випромінювання", ДСН 3.3.6.042-99 "Державні санітарні норми мікроклімату виробничих приміщень", ДБН В.2.5.-28-2006 "Інженерне обладнання будинків і споруд. Природне і штучне освітлення". З метою захисту працюючих від впливу хімічних речовин, які можуть виділятися в повітря робочої зони при застосуванні обладнання, необхідно додержуватися вимог ГОСТ 12.1.005-88 "ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны", ГОСТ 12.4.011-78 "ССБТ. Смеси взрывоопасные. Классификация и методы испытаний".

8. Характеристика реагентів та заходи безпеки при їх використанні

8.1. Діоксид хлору (С ІО2).

8.1.1. ГДК діоксиду хлору в повітрі робочої зони складає 0,1 мг/м³. Поява діоксиду хлору в повітрі робочої зони можлива тільки в тих виняткових випадках, коли відбувається одночасний розлив та змішування обох вихідних реагентів. Для попередження цих ситуацій необхідно зберігати реагенти в окремих складських приміщеннях згідно відповідних вимог для зберігання хімічних реагентів.

8.1.2. 2 %-ий водний розчин діоксиду хлору, що отримують у генераторах, є безпечним для обслуговуючого персоналу.

8.1.3. Всі генератори діоксиду хлору мають системи дозування реагентів і діоксиду хлору, які автоматично припиняють роботу генератора при аварійних або інших (нестача реагентів) ситуаціях.

8.1.4. Окремі приміщення, де розташовані генератор діоксиду хлору і склад реагентів, повинні бути обладнані примусовою витяжною вентиляцією з кратністю обміну повітря 1 : 6.

8.1.5. Ємності з розчинами реагентів повинні бути герметично закриті.

8.1.6. Під кожною із ємностей з робочими реагентами повинні бути піддони для попередження випадкового розливання реагенту / реагентів на підлогу.

8.1.7. При випадковому розливанні реагенту / реагентів на підлогу необхідно забезпечити умови для його ліквідації (пп. 8.2.5., 8.3.3.).

8.1.8. Засобом захисту дихальних шляхів при появі запаху діоксиду хлору у повітрі робочої зони є протигаз з активованим вугіллям.

8.2. Хлорит натрію (NaClO_2).

8.2.1. Для синтезу діоксиду хлору використовують водний розчин хлориту натрію з концентрацією 24,5 % ($300 \text{ г/дм}^3 \pm 10 \text{ г/дм}^3$) або 7,5 %. Це рідина практично без кольору, без запаху та осадку, має лужну реакцію та проявляє окислювальні властивості.

8.2.2. Клас небезпеки:

- при інгаляційному впливі - 2 (згідно з ГОСТ 12.1.005-88);
- при введенні до шлунку - 3 (згідно з ГОСТ 12.1.007-76);
- при нанесенні на шкіру - не визначено.

8.2.3. Затверджені в установленому порядку ГДК:

- у повітрі робочої зони - 1 мг/м^3 ;
- в атмосферному повітрі населених місць - відсутній;
- у воді водоймищ - $0,2 \text{ мг/дм}^3$.

8.2.4. Умови безпечного транспортування та зберігання. Хлорит натрію повинен транспортуватися в герметичній, корозійностійкій тарі з безпечними кришками, де і зберігається окремо від горючих сумішей та кислот. Тара повинна бути промаркована. Не допускається пряме попадання сонячних променів, підвищення температури, охолодження нижче 0°C .

8.2.5. При випадковому розливанні розчину хлориту натрію на підлогу нейтралізувати 10 % - ним розчином сульфіту натрію та змити водою.

8.2.6. Не допускати попадання в очі, на шкіру, одяг.

8.3. Соляна кислота (HCl)

8.3.1. Соляна кислота є водним розчином хлористого водню, сильною кислотою, дегазує з виділенням хлористого водню. Для синтезу діоксиду хлору використовують концентрований (30-38 %) або розбавлений (9 %) розчини.

8.3.2. Для хлористого водню затверджені в установленому порядку ГДК:

- у повітрі робочої зони - 5 мг/м^3 ;
- в атмосферному повітрі населених місць: разова - $0,05 \text{ мг/м}^3$;
середньодобова - $0,015 \text{ мг/м}^3$.

8.3.3. При розливанні розчину соляної кислоти на підлогу нейтралізувати 10 % - ним розчином гідрокарбонату натрію та змити водою.

8.3.4. Не допускати попадання в очі, на шкіру, одяг.

**Директор Департаменту державного
санітарно-епідеміологічного нагляду**

А.М. Пономаренко

Додаток
до пункту 6.8 методичних рекомендацій

Метод визначення залишкових концентрацій діоксиду хлору та його похідних

Метод з використанням реактиву N,N-діетил-1,4-фенілендіамін сульфату (далі ДФД) є міжнародним стандартним методом визначення концентрацій різних окислювачів у воді [27]. Цей метод стандартизований на Україні - ДСТУ ISO 7393-1-2003 "Якість води. Визначення незв'язного хлору та загального хлору. Частина 1. Титрометричний метод із застосуванням N,N-діетил-1,4-фенілендіаміну (ISO 7393-1:1985, IDT)".

Принцип методу полягає у взаємодії всіх форм хлору (вільного, зв'язаного, діоксиду хлору, хлорит-аніону) з ДФД з утворенням при рН \approx 6,5 сполук червоного кольору.

Даний метод застосовують для визначення суми концентрацій усіх форм хлору від 0,0004 до 0,07 ммоль/дм³. Для визначення більш високих концентрацій воду, що досліджується, необхідно розбавляти.

При наявності у воді всіх форм хлору проводиться поступове визначення кожної із форм.

На точність визначення впливають сполуки, що здатні окислювати ДФД: бром, йод, бромаміни, йодаміни, озон, пероксид водню, хромат-, перманганат-, нітрат-аніони, катіони заліза (III) та міді (II). Для усунення впливу катіонів, що заважають, застосовують трилон Б.

ДФД-метод може бути використаний двома способами:

- титрометрично з розчином солі Мору;
- спектрофотометрично - виміром оптичної густини розчинів при довжині хвилі 515 нм.

1. Титрометричний метод.
Реактиви:

1) буферний розчин: розчиняють 24 г безводного Na_2HPO_4 і 46 г безводного KH_2PO_4 у 500 см³ дистильованої води; додають 100 см³ розчину трилону Б (800 мг на 100 см³ дистильованої води); доводять розчин до 1 дм³ дистильованою водою;

2) розчин сульфату N,N-діетил-пара-фенілендіаміна (ДФД): розчиняють 1,5 г п'ятиводневого ДФД-сульфату або 1,1 г безводного ДФД-сульфату у дистильованій воді; додають 8 см³ 40% H_2SO_4 і доводять об'єм

дистильованою водою до 1 дм³; зберігають без доступу світла, в посуді з темного скла;

3) розчин солі Мору: розчиняють 1,106 г Fe(NH₄)₂(SO₄)₂ · 6 H₂O у дистильованій воді, що містить 1 см³ 40 % H₂SO₄; доводять об'єм дистильованою водою до 1

дм³; концентрацію цього розчину перевіряють титруванням стандартним розчином біхромату калію;

4) KI кристалічний;

5) розчин йодиду калію: розчиняють 500 мг кристалічного KI у 100 см³ дистильованої води; зберігають в темній пляшці, у холодильнику;

6) розчин гліцину: розчиняють 10 г гліцину (амінооцтової кислоти) у 100 см³ дистильованої води; розчин зберігають у холодильнику; при помутнінні необхідно приготувати свіжий розчин;

7) розчин сірчаної кислоти: розчиняють 5 см³ концентрованої H₂SO₄ у 100 см³ дистильованої води;

8) розчин бікарбонату натрію: розчиняють 27,5 г NaHCO₃ у 500 см³ дистильованої води;

9) безводний трилон Б.

Використовують реактиви кваліфікації "х.ч" або "ч.д.а".

1.1. Визначення діоксиду хлору (титрування 1). При додаванні гліцину до води, що аналізується, усувається окислювальна дія залишкового хлору на ДФД. Об'єм розчину солі Мору, витрачений на це титрування, еквівалентний 1/5 вмісту діоксиду хлору у воді. Протікає реакція відновлення діоксиду хлору до хлорит-аніону ClO₂ + e⁻ = ClO₂⁻ (1).

До колби для титрування об'ємом 250 см³ вносять 5 см³ буферного розчину, 5 см³ розчину ДФД та 200 мг сухого трилону Б, після чого туди додають 100 см³ води, що аналізується, до якої попередньо додали 2 см³ розчину гліцину та розмішали. Після цього швидко титрують розчином солі Мору до зникнення червоного забарвлення розчину (об'єм розчину солі Мору - V₁).

1.2. Визначення суми залишкового хлору та діоксиду хлору (титрування 2). При значеннях рН=6,2-6,5 у присутності йодиду калію окислювальну дію на ДФД проявляють діоксид хлору, вільний та зв'язаний хлор. Протікають наступні реакції:



До колби для титрування об'ємом 250 см³ вносять 5 см³ буферного розчину, 5 см³ розчину ДФД, додають 1 г кристалічного KI, потім 100 см³ води, що аналізується, перемішують, залишають на 2 хв. Титрують розчином солі Морю до зникнення червоного забарвлення розчину. Об'єм розчину солі Морю V₂ еквівалентний вмісту залишкового хлору та 1/5 вмісту діоксиду хлору.

1.3. Визначення діоксиду хлору та хлоритів (титрування 3). При значеннях рН=2-3 окислювальну дію на ДФД проявляють хлорит-аніони, що містяться у воді, яка аналізується, та утворені при попередньому титруванні. Протікає реакція



До відтитрованого розчину (титрування 2) додають 2 см³ H₂SO₄, через 2 хв. додають 5 см³ розчину бікарбонату натрію. Продовжують титрування розчином солі Морю до зникнення червоного забарвлення розчину. Об'єм розчину солі Морю - V₃ еквівалентний вмісту хлорит-аніонів та 4/5 вмісту діоксиду хлору у воді, що аналізується.

Таблиця 1.

Розрахунок залишкових концентрацій сполук хлору (мг/дм³)

Окислювач	Формула розрахунку	Молярна еквівалентна маса (M _е) мг/ммоль
Діоксид хлору (ClO ₂)	$5 V_1 \times N_{\text{солі Морю}} \times M_e \times 10$	13,5
ε залишкового хлору	$(V_2 - V_1) \times N_{\text{солі Морю}} \times M_e \times 10$	35,5
Хлорити (ClO ₂ ⁻)	$(V_3 - 4 V_1) \times N_{\text{солі Морю}} \times M_e \times 10$	16,86

Похибка вимірювань ± 5 %.

2. Колориметричний метод. Виміри проводять при довжині хвилі 515 нм і товщині кювети 1 см. Для цього необхідно калібрувати розчини відомих титрів сполук хлору в межах 0,05-4,0 мг/дм³ розбавленням розчинів, що містять 100 мг/дм³ сполук хлору.

Нижче наведена інформація щодо інших методів визначення в воді діоксиду хлору та його побічних продуктів (табл. 2).

Таблиця 2. Аналітичні методи контролю діюсиду хлору та його побічних продуктів

Назва методу	ClO ₂	ClO ₂	ClO ₂	ClO ₂	ClO ₂	Cl ₂	Основне застосування	Примітки, посилання
Контроль продуктивності генераторів (концентровані розчини)								
Йодометричний	так, >200 мг/дм ³	так	так	так	так	так	всі	[10, 12]
Абсорбція при 445 нм	так, 200-700 мг/дм ³	ні	ні	ні	ні	ні	всі	селективний метод [10, 12]
Контроль залишкових концентрацій окислювачів (розбавлені розчини)								
Фотометричний з хлор-феноловим червоним	так, 0,02-0,7 мг/дм ³	ні	ні	ні	ні	ні	Питна вода, стічна	Немає перехід при звичайних концентраціях [10, 12]
Фотометричний з хром-фіолетовою кислотою	так, 0,1-1,5 мг/дм ³	ні	ні	ні	ні	ні	Питна вода, стічна	Немає перехід при звичайних концентраціях [10, 12, 27]
Титриметричний з ДФД	так, 0,05-1,0 мг/дм ³	так	ні	ні	ні	так	Питна вода, стічна	
Фотометричний з ДФД	так, 0,1-1,0 мг/дм ³	так	ні	ні	ні	так	Питна вода, стічна	[10, 12, 27]
Амперометричний при рН=7	так, 0,05-1,0 мг/дм ³	ні	ні	ні	ні	так	Питна вода	Cl ₂ + 1/5 ClO ₂ [10, 12]
Іонна хроматографія	ні	>0,01 мг/дм ³	ні	>0,03 мг/дм ³	ні	ні	Питна вода, стічна	Більш достовірний метод після дегазації ClO ₂ [28]
Фотометричний з орто-толдином	так, 0,05-1,0 мг/дм ³	так	ні	ні	так	так	Питна вода, стічна	У присутності хлоритів не застосовується [29]
Фотометричний з тирозином	так, 0,2-10 мг/дм ³	ні	ні	ні	так	так	Питна вода, стічна	[29]

ЛІТЕРАТУРА

1. Світа В. Вода як фактор передачі збудників інфекційних захворювань // СЕС профілактична медицина.- 2005.-№3.- С. 48-50.
2. ГОСТ 2874-82. "Вода питьевая. Гигиенические требования и контроль за качеством". - М.: ИПК Изд-во стандартов, 1998. - С. 3-9.
3. ДСаПіН № 383-96 "Вода питна. Гігієнічні вимоги до якості води централізованого господарсько-питного водопостачання".- Київ: МОЗ України -1996.- 21 с.
4. Руководство по контролю качества питьевой воды // 2-е изд. - Том 1. Рекомендации.- Женева: Изд-во ВОЗ. - 1994. - 258 с.
5. Авчинников А.В., Жук Е.Г., Рахманин Ю.А., Михайлова Р.И. Методика комплексной гигиенической оценки комбинированных физико-химических способов обеззараживания воды // Тез. докл. IV Междунар. конгресса "Вода: экология и технология" (ЭКВАТЭК-2000).-М.: Сибико Инт.- 2000.- С.735-736.
6. Руководство по гигиене водоснабжения / Под ред. С.Н. Черкинского.- М.: Медицина, 1975. - 328 с.
7. Кульский Л.А. Основы химии и технологии воды.- Киев: Наукова думка, 1991.-568 с.
8. СНиП 2.04.02-84 Водоснабжение. Наружные сети и сооружения.- Государственный комитет СССР по делам строительства.-Москва, 1985.-С. 39-42
9. Гончарук В.В., Потапченко Н.Г. Современное состояние проблемы обеззараживания воды // Химия и технология воды. - 1998.-Т.20, № 2.- С.190-213.
10. Гончарук В.В., Клименко Н.А., Савчина Л.А. и др. Современные проблемы технологии подготовки питьевой воды // Химия и технология воды. - 2006. - Т.28, № 1.- С.3 - 95.
11. Петренко Н.Ф. Гігієнічне обґрунтування застосування діоксиду хлору у технологіях водопідготовки. - Дис. ... канд. біол. наук. - 14.02.01 - гігієна (біологічні науки).- Інститут гігієни та медичної екології ім. О.М. Марзєєва АМН України, Київ, 2002.
12. Петренко Н.Ф., Мокиенко А.В. Диоксид хлора: применение в технологиях водоподготовки: Монография // Одесса: Изд-во "Optimum", 2005.- 486 с.
13. Прокопов В.А., Толстопятова Г.В., Мактаз Э.Д. Гигиенические аспекты

- применения диоксида хлора в питьевом водоснабжении // Химия и технология воды. - 1997. - Т. 19, № 3.- С. 275 - 288.
14. Chlorine dioxide Monograph.- Industrie Chimiche Caffaro. - 1997.- 92 p.
15. Инструкция по контролю за обеззараживанием хозяйственно-питьевой воды и за дезинфекцией водопроводных сооружений хлором при централизованном и местном водоснабжении: № 723а-67: Утв. зам. Главного санитарного врача 25.11.1967/ МЗ СССР. - М., 1969.- 17 с.
16. ГОСТ 12.1.005-88 "ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны".
17. Mayack L. A., Soracco R. J., Wilde E. W., Pope D. H. Comparative effectiveness of chlorine and chlorine dioxide biocide regimes for biofouling control // Water Res.- 1984.- V.18, № 5. - P. 593-599.
18. Gagnon G.A., Rand J.L., O'Leary K.C. et al. Disinfectant efficacy of chlorite and chlorine dioxide in drinking water biofilms // Water Res.- 2005- V.39, № 9. - P. 1809-1817.
19. Петросов В.А. Безопасность питьевого водоснабжения // Збірка доповідей Міжнародного конгресу "ЕТЕВК-2005".-24-27 травня, м. Ялта, 2005р.- С.94-99.
20. Lehtola M.J., Miettinen I. T., Lampola T. et al. Pipeline materials modify the effectiveness of disinfectants in drinking water distribution systems // Water Res.- 2005.- V.39, № 10. - P. 1962-1971.
21. Lykins B.W., Goodrich J.A., Hoff J.C. Concerns with using chlorine dioxide disinfection in the USA // Aqua.- 1990.- V. 39, № 6.- P. 376-386.
22. Bergeon Th., Cleret D., Zagoury J. et al. Postdesinfection de l'eau potable au dioxyde de chlore. Qualire de l'eau distribuee et sous-produits d'oxydation // Eau.ind. nuisances.-1997.-№ 158.-P.82-89.
23. Barbeau B., Desjardins R., Mysore C., Prevost M. Impacts of water quality on chlorine and chlorine dioxide efficacy in natural waters // Water Res.- 2005.- V.39, № 10. - P. 2024-2033.
24. Предельно допустимые концентрации (ПДК) и ориентировочно безопасные уровни воздействия (ОБУВ) вредных веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. -№ 2932-83.- М.: МЗ СССР. - 1983. - 61 с.
25. Зуев Е.Т., Фомин Г.С.. Питьевая и минеральная вода. Требования мировых и европейских стандартов к качеству и безопасности.-Москва: "Протектор", 2003.-320 с.
26. Guidelines for drinking water quality.- The 3rd ed.- Vol.1.

Recommendations.-World Health Organisation.- Geneva.- 2004.-495p.

27. ДСТУ ISO 7393-1-2003 "Якість води. Визначення незв'язного хлору та загального хлору. Частина 1. Титрометричний метод із застосуванням N,N-діетил-1,4-фенілендіаміну (ISO 7393-1:1985, IDT)".- Каталог нормативних документів 2007. Том 1. Держспоживстандарт України.

28. ДСТУ ISO 10304-4-2003 "Якість води. Визначення розчинених аніонів методом рідинного іонного хроматографування. Частина 4. Визначення хлорату, хлориду і хлориту у воді з низьким рівнем забрудненості (ISO 10304-4:1997, IDT)".- Каталог нормативних документів 2007. Том 1. Держспоживстандарт України.

29. Унифицированные методы исследования качества вод. СЭВ. Часть 1 // Методы химического анализа вод.- М., 1987. - 830 с.

НАУКОВЕ ВИДАННЯ

А. В. МОКІЄНКО

**ДІОКСИД ХЛОРУ:
ЗАСТОСУВАННЯ В ТЕХНОЛОГІЯХ
ВОДОПІДГОТОВКИ**

Монографія

2-е видання,
перероблене та доповнене

Російською мовою

Мокиєнко А. В.

М 74 Диоксид хлора: применение в технологиях водоподготовки :
монография. 2-е изд. перераб и доп. / А. В. Мокиєнко. – Одесса :
«Фенікс», 2021. – 336 с.

ISBN 978-966-928-646-8

Монографія посвячена важкій актуальній проблемі забезпечення епідеміологічної безпеки питтєвої води. В книжці розповідається про основні аспекти застосування діоксиду хлору як високоефективного дезінфектанта та окислювача в технологіях водопідготовки. Во другому виданні детально розглянуто хімічний та суттєво розширено технологічний та екологічний аспекти застосування діоксиду хлору в процесах очищення та обеззараження води. Представлено результати власних досліджень. Обґрунтовано необхідність впровадження діоксиду хлору в практику водопостачання та водовідведення.

Монографія розрахована на широкий круг читачів, зокрема на гігієністів, екологів, технологів водочистки.

УДК 546.134:628.16

Підписано до друку 15.03.2021.

Формат 60x84/16. Ум-друк. арк. 19,53.

Наклад 100 прим. Зам. № 2103-12.

Видано і віддруковано в ПП «Фенікс»

(Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 1044 від 17.09.02).

Україна, м. Одеса, 65009, вул. Зоопаркова, 25.

Тел. +38 050 7775901 +38 048 7959160

e-mail: fenix-izd@ukr.net

www.feniksbooks.com