

Исследование формирования тригалогенметанов в системе водоснабжения Багдада

Амин Абдулфаттах Ахмад Амин

Обеззараживание воды хлором или хлорсодержащими реагентами – наиболее широко распространенный в мире метод обеспечения безопасности питьевой воды в эпидемическом отношении. Преимущества этого метода заключаются в надежности, дешевизне, достаточно высокой эффективности, а также важным эффектом последствия [1, 2]. Эффект последствия, который заключается в поддержании на всем протяжении распределительной сети остаточных количеств дезинфектанта, особенно важен при длительном нахождении воды в водопроводной сети. Повышенные температуры воды (свыше 20 – 25 °С) также способствуют ускоренному размножению микроорганизмов в водопроводной воде. Именно эти особенности хлорирования делают его фактически безальтернативным методом обеззараживания питьевой воды в Багдаде (Ирак).

Население Багдада составляет около 6 млн. чел, хозяйственно-питьевое водоснабжение города обеспечивается восемью основными водоочистными станциями и рядом малых очистных сооружений. Основным источником водоснабжения Багдада являются поверхностные воды реки Тигр и подземные воды из инфильтрационных водозаборов, находящиеся под сильным влиянием речной воды. Общая производительность всех водоочистных станций (ВОС) – 2 млн. м³/сут; суммарный объем регулирующих и запасных емкостей составляет 1,4 млн. м³, а протяженность водопроводной сети – 8000 км.

На всех ВОС применяется традиционная схема очистки, включающая коагуляцию, флокуляцию (осаждение), фильтрацию и хлорирование. В качестве коагулянта используется сульфат алюминия, а обеззараживающих реагентов – гипохлориты кальция и натрия.

Несмотря на высокую эффективность, хлорирование природной воды связано с образованием многочисленных вторичных загрязнителей – галогенорганических соединений, источниками которых являются природные и антропогенные органические вещества [3, 4]. Основными побочными продуктами хлорирования являются тригалогенметаны – хлороформ или трихлорметан (CHCl_3), дихлорбромметан (CHCl_2Br), хлордибромметан (CHClBr_2) и бромформ или трибромметан (CHBr_3), в совокупности называемые ОТГМ или ТГМ4.

На процессы образования ТГМ в конкретной системе водоснабжения влияет целый ряд различных факторов: сезонное изменение качества воды в источнике, время нахождения воды в резервуарах и водопроводной распределительной сети (т.н. «возраст» воды), температура воды, дозы хлорсодержащих реагентов на очистных сооружениях [4 – 7].

Образование ТГМ продолжается в водопроводной сети, где свободный хлор вступает в реакцию с органическими веществами в воде и на стенках труб. Как правило, при наличии значительного количества остаточного хлора в воде концентрация ТГМ возрастает линейно с увеличением времени [8].

В Ираке содержание ТГМ регулируется Правилами Управления по охране окружающей среды США (EPA – Environmental protection agency). Согласно I этапу Правил максимальная концентрация ТГМ4 не должна превышать 80 мкг/л, а II этапу – 40 мкг/л [9, 10]. В странах Европы установлена величина норматива от 30 до 200 мкг/л, а в России – 60 мкг/л.

Особенность стандартов США заключается в том, что они основываются на усредненных по времени и по точкам отбора величинах концентрации ТГМ, а не на конкретных значениях в отдельно взятых точках водопроводной сети [10]. В связи с этим особо актуальны исследования пространственных и временных факторов трансформации ТГМ в водопроводной воде.

Исследования проводились на двух главных ВОС Багдада: Аль-Карх и Шарк-Дижла, обеспечивающих водой районы Карх и Расафа соответственно,

в которых проживает примерно 4 млн. человек или 70 % населения Багдада. Водопроводные сети этих станций не связаны с остальными и вода не смешивается с водой других станций.

Пробы воды отбирались в 29 точках распределительной сети, расположенных на разном удалении от водоочистных станций (точнее – от начальной точки распределительной сети) и на выходе со станций. Непосредственно при отборе проб измерялась температура воды, величина рН и количество остаточного хлора. Анализ хлорорганических соединений проводился в лаборатории исследовательского центра Иорданского университета (Амман) на газовом хроматографе Varian 3800, пробоподготовка осуществлялась методом жидкостной экстракции гексаном.

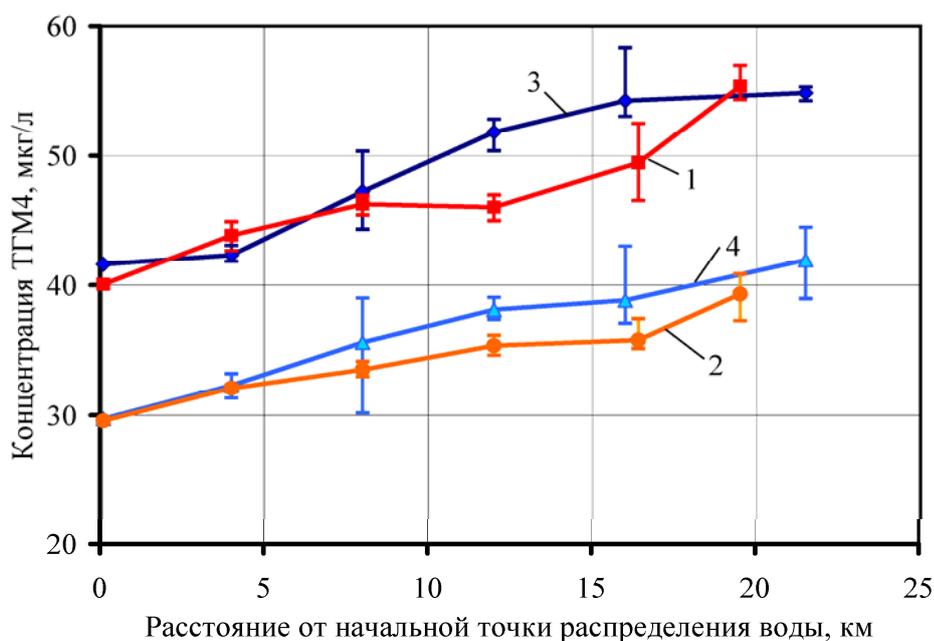


Рис. 1. – Диапазон изменения концентраций ТГМ4 и их средние значения в различных точках распределительной системы Карха (1, 2) и Расафы (3, 4) в летний (1, 3) и зимний периоды (2, 4)

В табл. 1 и на рис. 1 приведены данные о концентрации ТГМ в различных точках двух исследуемых водопроводных систем. Температура водопроводной воды варьировалась от 18,5 °С в начальной точке до 22 °С в конечных пунктах зимой и соответственно от 30 до 32,5 °С летом. Из

приведенных данных видно, что в зимний период значения концентраций ТГМ4 не превышают норматив 40 мкг/л, указанный во II этапе Правил [10], исключение составляют самые удаленные точки системы Расафы, а в летний период наблюдается превышение во всех точках сети. Норматив 80 мкг/л, указанный во I этапе Правил [9], соблюдался во все сезоны года.

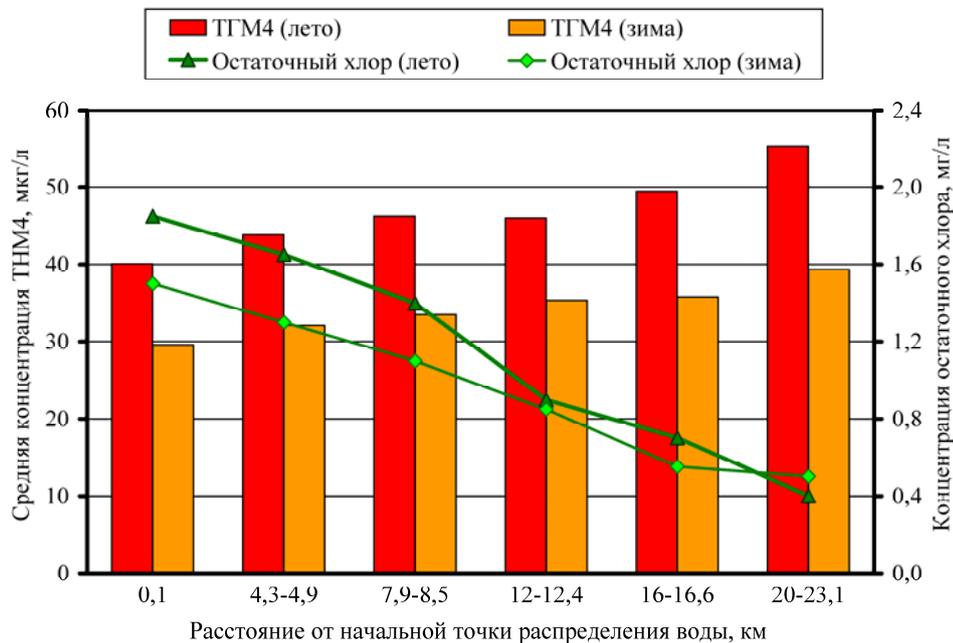
Таблица № 1

Концентрация ТГМ4 (мкг/л) в различных точках распределительной системы районов Карха и Расафы

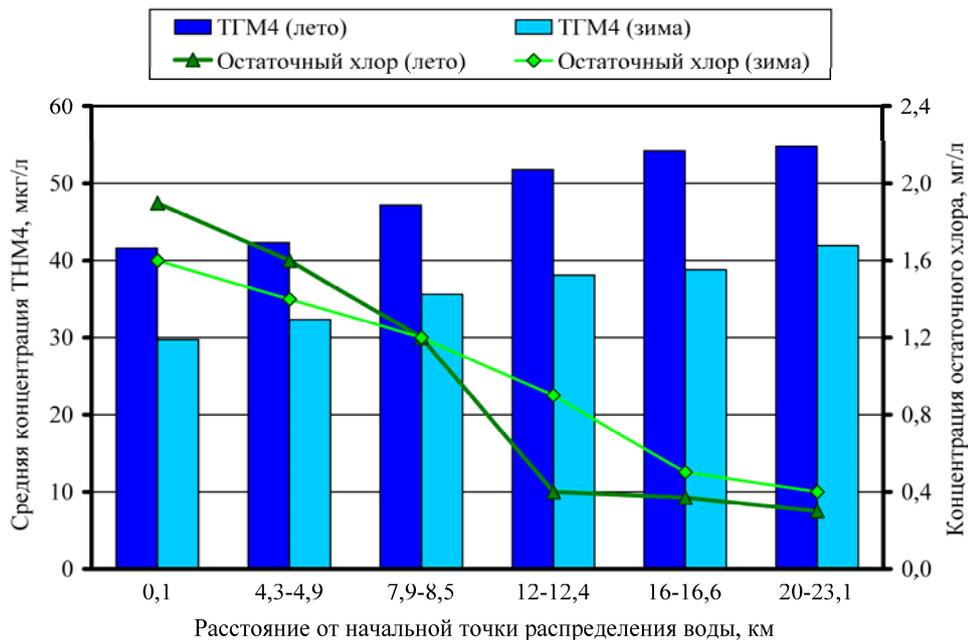
Распределительная система Карха				
Расстояние от ВОС, км (кол-во проб, шт.)	Лето (август 2006 г.)		Зима (февраль 2007 г.)	
	среднее значение ± стандартное отклонение	минимальное / максимальное значение	среднее значение ± стандартное отклонение	минимальное / максимальное значение
начальная точка	40,06	–	29,57	–
4 (5)	43,85 ± 0,91	42,65 / 44,89	32,09 ± 0,23	31,79 / 32,34
8 (7)	46,26 ± 0,50	45,41 / 46,93	33,52 ± 0,44	32,97 / 34,14
12 (5)	46,02 ± 0,90	44,98 / 46,96	35,37 ± 0,61	34,63 / 36,15
15-17,8 (8)	49,44 ± 2,37	46,53 / 52,49	35,80 ± 0,75	35,14 / 37,41
18-21 (4)	55,38 ± 0,98	54,34 / 56,97	39,31 ± 1,39	37,26 / 40,85
Вся сеть	47,87	42,65 / 56,97	35,51	31,79 / 40,85
Распределительная система Расафы				
Расстояние от ВОС, км (кол-во проб, шт.)	Лето (август 2006 г.)		Зима (февраль 2007 г.)	
	среднее значение ± стандартное отклонение	минимальное / максимальное значение	среднее значение ± стандартное отклонение	минимальное / максимальное значение
начальная точка	41,61	–	29,72	–
4 (5)	42,32 ± 0,49	41,83 / 43,06	32,32 ± 0,77	31,33 / 33,21
8 (7)	47,23 ± 2,48	44,32 / 50,34	35,62 ± 2,99	30,17 / 39,00
12 (5)	51,82 ± 0,91	50,36 / 52,83	38,12 ± 0,75	37,36 / 39,05
16 (7)	54,27 ± 1,94	53,05 / 58,33	38,83 ± 1,92	37,06 / 43,01
20-23 (5)	54,87 ± 0,45	54,26 / 55,32	41,94 ± 2,21	38,95 / 44,47
Вся сеть	50,17	41,83 / 58,33	37,15	30,17 / 44,47

На рис. 2 представлены зависимости концентрации ТГМ4 и остаточного хлора от расстояния между местом взятия пробы и водоочистой станцией для водопроводных систем Расафы и Аль-Карха. Расстояние от водоочистой станции не связано напрямую со временем

пребывания воды в сети и, соответственно, со временем контакта хлора с органическим веществом, поэтому для определения «возраста» воды была выбрана величина остаточного хлора в водопроводной воде [11].



а)



б)

Рис. 2. – Зависимость концентрации ТГМ4 и остаточного хлора от расстояния между начальной точкой распределения воды и конечным пунктом распределения (летом и зимой): а – Карх; б – Расафа

Во все сезоны года наблюдается увеличение концентрации ТГМ4 с уменьшением концентрации остаточного хлора по мере удаления от начальной точки распределения воды и увеличением времени контакта свободного хлора с органическим веществом, что подкрепляется и теоретическими исследованиями [12]. В среднем около 30 – 38 % от общего уровня ТГМ4 образуется в процессе движения воды по водопроводной сети.

В летнее время наблюдается более высокий уровень ТГМ, так как при более высокой температуре скорость взаимодействия свободного хлора с органическим веществом возрастает. Скорость роста концентрации ТГМ4 летом также была выше (в 1,3-1,4 раза), чем зимой. Существенное значение для формирования ТГМ имеет доза хлора, которую в теплое время года обычно повышают из-за повышенного риска повторного микробиологического загрязнения воды. Исследования показывают, что количество образующихся хлорорганических соединений прямо пропорционально дозе введенного хлора [6, 13]. Эта тенденция наблюдается и для рассматриваемых водоочистных станций Багдада: повышение дозы хлора летом на 20 % сразу отразилось на уровне ТГМ в начале сети. Коэффициент корреляции между количеством остаточного хлора и концентрацией ТГМ4 составил -0,83...-0,98.

На рис. 3 приведены данные о концентрации четырех основных хлорорганических соединений (CHCl_3 , CHCl_2Br , CHBr_2Cl , CHBr_3) в водопроводной системе Карха, а на рис. 4 – средние значения концентрации основных хлорорганических соединений для всех исследованных ВОС. Из графиков видно, что процент соединений брома (CHCl_2Br , CHBr_2Cl и CHBr_3) составляет около трех четвертых от общего количества хлорорганических соединений. Скорее всего, это обусловлено наличием бромидов в источниках воды, что способствует повышению концентрации бромированных соединений ТГМ на всех очистных станциях Багдада, и наиболее высокая она в Кархе [14].

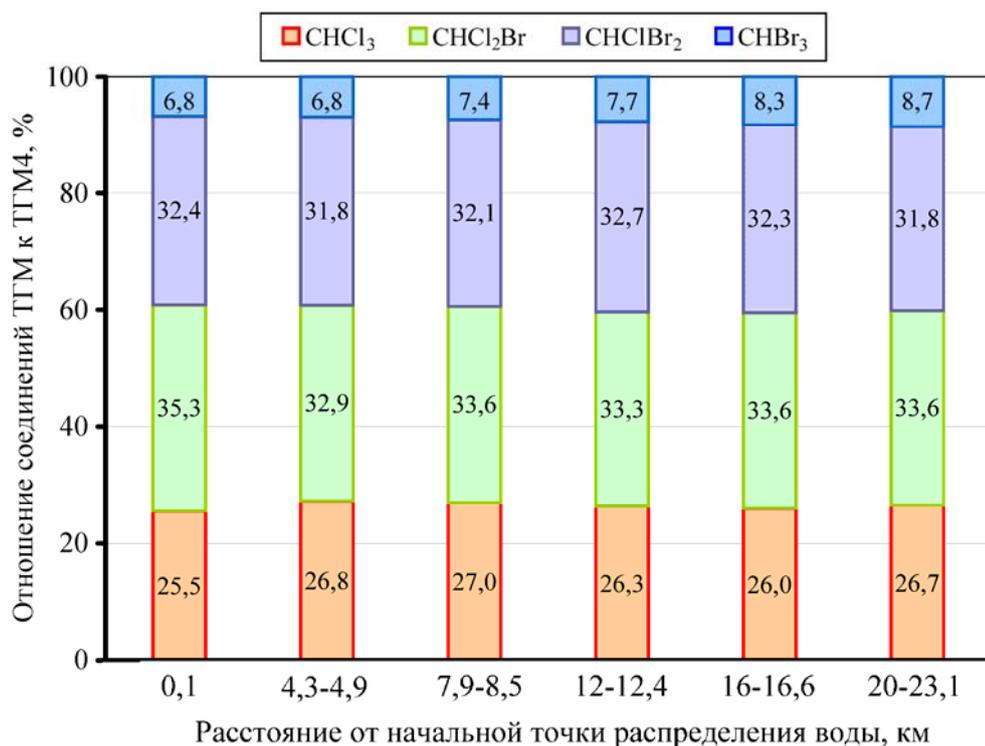


Рис. 3. – Изменение содержания основных хлорорганических соединений в летний период в зависимости от расстояния между начальной точкой распределения воды и конечным пунктом распределения в системе Карха

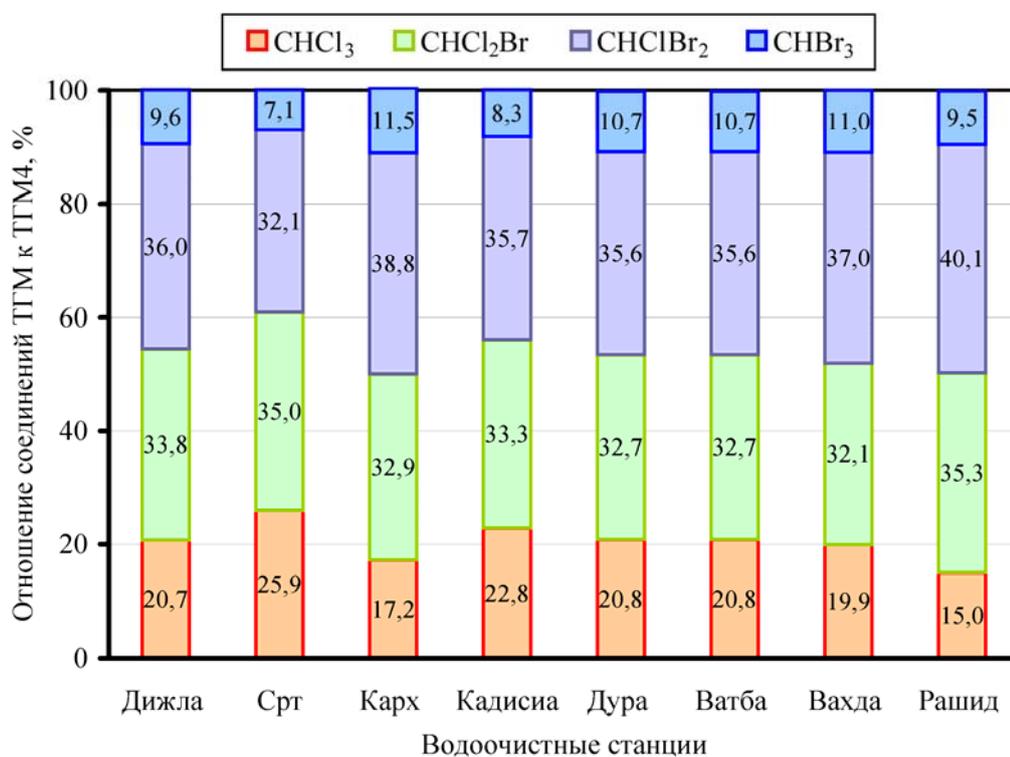


Рис. 4. – Изменение содержания основных хлорорганических соединений на всех исследованных ВОС в летний период

Основным источником образования галогенорганических соединений в хлорированной питьевой воде являются содержащиеся в ней органические вещества. Одним из эффективных методов снижения образования тригалогенметанов в процессе хлорирования является удаление органических компонентов из воды на начальной стадии водоочистки. Однако наибольшее количество хлорорганических соединений образуется в воде при первичном хлорировании, до удаления из нее загрязнений. Поэтому традиционные методы решения проблемы повышенного содержания ТГМ в питьевой воде заключаются в замене хлорирования на озонирование и в применении сорбционной обработки воды. Однако, недостатком озono-сорбционной технологии являются высокие затраты на ее реализацию, как капитальные, так и эксплуатационные.

В настоящее время разрабатываются новые способы дезинфекции воды, основанные на сочетании ультразвуковой и кавитационной обработки воды с ультрафиолетом или озоном, применении электрических разрядов и т.п. [15]. Так, китайскими учеными разработан фотохимический катализатор с наночастицами палладия, который при воздействии даже обычного света обладает чрезвычайно высоким эффектом обеззараживания [16]. К сожалению, все эти методы не обладают последствием, что накладывает ограничения на область их применения. Редким исключением здесь являются препараты на основе полигексаметиленгуанидина гидрохлорида – биоциды неокислительного действия, сохраняющие свою эффективность в течение длительного времени [17].

Одним из эффективных решений проблемы образования ТГМ может стать применение диоксида хлора. Диоксид хлора (ClO_2) используется в области подготовки воды для ее дезинфекции при одновременном осуществлении окислительных процессов. При растворении в воде диоксида хлора образуются хлористая (HClO_2) и хлорноватая (HClO_3) кислоты. Хлораты (ClO_3^-) обладают сильной окислительной способностью, в несколько раз превышающей окислительную способность хлорноватистой

кислоты (НСЮ) и гипохлорит-ионов, образующихся в воде использовании жидкого хлора и гипохлоритов натрия или кальция.

Применение диоксида хлора практически полностью исключает образование тригалогенметанов [18]. Это обусловлено тем, что при наличии диоксида хлора в питьевой воде не протекают реакции хлорирования. Вещества, вызывающие неприятный запах и вкус воды, например, фенолы и продукты их распада, окисляются диоксидом хлора и преобразуются в нейтральные по вкусу и запаху вещества, что существенно повышает качество питьевой воды.

Скорость уничтожения микроорганизмов диоксидом хлора возрастает с увеличением показателя рН. Диоксид хлора не вступает в реакцию с аммонием и его соединениями. Это существенное отличие от гипохлоритов, которые образуют с аммонием хлорамины, оказывающие отрицательное влияние на дезинфекцию и вкус обрабатываемой воды.

Диоксид хлора очень устойчив в воде. После окончания поглощения избыток сохраняется длительное время, что важно в условиях обширной сети трубопроводов и резервуаров для эффективного предотвращения повторного загрязнения воды.

В табл. 2 приведены результаты сравнения обработки воды реки Тигр гипохлоритом кальция и диоксидом хлора. Исследования проводились при максимальной возможной дозировке – 0,4 мг/л, при которой диоксид хлора образует побочные продукты окисления в безопасных количествах [18].

Таблица 3

Образование тригалогенметанов при обеззараживании воды гипохлоритом кальция и диоксидом хлора

Тригалогенметаны	Концентрация тригалогенметанов, мг/л	
	гипохлорит кальция	диоксид хлора
Хлороформ	0,384	0,0176
Бромформ	0,516	0,0286
Бромдихлорметан	0,284	0,0105
Дибромхлорметан	0,312	0,0178

Учитывая особенности физических и физико-химических свойств, диоксид хлора готовится только в форме водных растворов в месте использования с применением специального аппаратного оформления. Диоксид хлора производится из хлорита натрия (NaClO_2) и хлора (Cl_2) или из хлорита натрия и кислоты, преимущественно соляной.

Максимальный показатель остаточного количества дезинфектанта в обработанной воде составляет по российским нормативам для хлорита 0,2 мг/л [19] и 0,8 мг/л – для диоксида хлора по нормативам США [9].

Выводы

1. Изучение трансформации ТГМ в водопроводной воде Багдада показало, что до 38 % от общего содержания ТГМ образуется в процессе транспортировки воды по водопроводным трубам. Для двух водоочистных станций наблюдалась приблизительно одинаковая картина образования ТГМ4, причем летом скорость роста ТГМ4 в водопроводной сети была в 1,3 – 1,4 раза выше чем зимой, а концентрация – на треть больше. Концентрация ТГМ4 увеличивается по мере удаления от начальной точки распределения воды и имеет выраженную взаимосвязь с количеством остаточного свободного хлора.

2. Летом общая концентрация ТГМ4 в водопроводной сети превышала предел в 40 мкг/л, указанный в этапе II Правил, установленных Управлением по охране окружающей среды США.

3. Наибольший процент от общего содержания ТГМ составили соединения брома (73 – 80 %), что может быть связано с содержанием бромидов в источнике.

4. Одним из эффективных путей решения проблемы образования ТГМ является замена дезинфицирующего агента на диоксид хлора. При небольших дозах диоксида хлора (до 0,4 мг/л) концентрация образующихся хлорорганических соединений снижается более чем на порядок по сравнению с применением гипохлоритов.

Список литературы:

1. Гончарук В.В., Потапченко Н.Г. Современное состояние проблемы обеззараживания воды [Текст] // Химия и технология воды, 1998. – Т. 20, № 2. – С. 119-217.
2. Baxter G. Chlorine disinfection: The industry standard [Текст] // J. Water Supply, 1995. – Vol. 13, No. 2. – P. 183-193.
3. Известкова, Т.В. Хлорорганические поллютанты в природном источнике водоснабжения и питьевой воды г. Иванова [Текст] / Т.В. Известкова, В.И. Гриневич, В.В. Костров // Инженерная геология, 2003. – № 3. – С. 49-54.
4. Symons, J.M. Factors affecting disinfection by-product formation during chloramination [Текст] / J.M. Symons, R. Xia, G.E.Jr. Speitel, A.C. Diehl, C.J. Hwang, S.W. Krasner, S.E. Barrett. Report No. 90728 – American Water Works Association Research Foundation, Denver, CO, 1998.
5. Brett R.W., Ridgeway J.W. Experiences with chlorine dioxide in southern water authority and water research center [Текст] // J. IWES, 1981. – Vol. 5, No.2. – P. 23-32.
6. Прокопов Э.Д., Мактаз Г.В. Влияние отдельных факторов на образование тригалогенметанов в хлорированной воде [Текст] // Химия и технология воды, 1993. – Т. 15, № 9. – С. 633-640.
7. Singer P.C. Control of disinfection by-products in drinking water [Текст] // J. of Environmental Engineering, 1994. – V. 120, No. 4. – P. 727-744.
8. Garcia-Villanova, J. Formation, evaluation and modeling of trihalomethanes in the drinking water of a town: II. In the distribution system [Текст] / J. Garcia-Villanova, C. Garcia, J.A. Gomea, M.P. Garcia, R. Ardanuy // J. Water Research, 1997. – Vol. 31, No. 6. – P. 1405-1413.
9. National Primary Drinking Water Regulations: Disinfectants and Disinfection Byproducts (Stage 1 Disinfectant and Disinfection Byproduct Rule). Environmental protection agency [Текст] // Federal Register, 1998. – Vol. 63, No. 241. – P. 69389-69476.

10. National Primary Drinking Water Regulations: Stage 2 Disinfectants and Disinfection Byproducts Rule. Environmental protection agency [Текст] // Federal Register, 2006. – Vol. 71, No. 2. – P. 388-493.

11. Brett R.W., Calverley R.A. A one-year survey of trihalomethane concentration changes within a distribution system [Текст] // J. AWWA, 1979. – Vol. 71, No. 9. – P. 515-520.

12. Tokmak, B. Trihalomethanes and associated potential cancer risks in the water supply in Ankara, Turkey [Текст] / B. Tokmak, G. Cpar, F.B. Dilek, U. Yetis // J. Environmental Research, 2004. – Vol. 96, No. 11. – P. 345-352.

13. Коверга, А.В. Снижение содержания хлорорганических соединений на московских станциях водоподготовки [Текст] / А.В. Коверга, О.Е. Благова, Ю.В. Стрихар // Водоснабжение и сан. техника, 2009. – № 10, Ч. 1. – С. 39-42.

14. Symons, J.M. The influence of bromide ion on organic bromine formation during free chlorination [Текст] / J.M. Symons, P.L.K. Fu, R.C. Dressman, A.A. Stevens // J. AWWA, 1987. – Vol. 79, No. 9. – P. 114-118.

15. Серпокрылов, Н.С. Очистка сточных вод бассейнов для содержания ластоногих до норм оборотного водоснабжения [Электронный ресурс] / Н.С. Серпокрылов, С.В. Кожин, Е.А. Тайвер // «Инженерный вестник Дона», 2011, №1. – Режим доступа: <http://ivdon.ru/magazine/archive/n1y2011/380> (доступ свободный) – Загл. с экрана. – Яз. рус.

16. Фиговский Олег. Что день грядущий нам готовит? [Электронный ресурс] // «Инженерный вестник Дона», 2011, №1. – Режим доступа: <http://ivdon.ru/magazine/archive/n1y2011/396> (доступ свободный) – Загл. с экрана. – Яз. рус.

17. Воинцева И.И. Полигексаметиленгуанидин гидрохлорид для очистки и обеззараживания воды как альтернатива реагентам-окислителям Часть 1 // Вода: химия и экология, 2011. – № 7. – С. 39-45.

18. Arora, H. DBP occurrence survey [Текст] / H. Arora, M.W. LeChevallier, L. Kelvin // J. AWWA, 1997. – Vol. 89, No. 6. – P. 60-68.

19. СанПиН 2.1.4.1074-01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. Санитарные правила и нормы [Текст]. – взамен СанПиН 2.1.4.559-96; введ. 2002–01–01 – М.: Технорматив, 2010. – 75 с.