

УДК 669.054.8: 669.053.4

ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРОЦЕССА ХЛОРИРОВАНИЯ ВОДЫ

Муллина Э.Р.

*фГБОУ ВО Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова,
г. Магнитогорск, e-mail: erm_73@mail.ru*

В работе представлен анализ различных хлорсодержащих окислителей, используемых в процессах обеззараживания воды. Рассмотрена химическая активность существующих хлорсодержащих дезинфицирующих средств. Обоснованы достоинства, и недостатки каждого окислителя. Обозначены основные области применения данных окислителей. Установлено, что при выборе дезинфицирующего хлорсодержащего окислителя необходимо учитывать содержание в нём «активного хлора». Отмечено, что в растворах хлорсодержащих соединений процессы обеззараживания обусловлены преимущественно присутствием хлорноватистой кислоты, которая при взаимодействии с восстановителями разлагается с образованием атомарного кислорода – сильного обеззараживающего реагента. Представлены основные способы получения хлорсодержащих окислителей. Установлено, что эффективность действия «активного хлора» на бактерии или бактерицидный эффект хлорирования в значительной степени зависит от начальной дозы хлора и продолжительности сохранения его в воде. Сущность обеззараживающего действия «активного хлора» заключается в окислении веществ, входящих в состав протоплазмы клеток бактерий, что приводит к их гибели. Отмечено, что помимо санитарно-профилактического значения процесс хлорирования, играет большую роль и как один из методов очистки воды от коллоидных примесей, а также как эффективный подсобный способ улучшения процессов коагуляции, отстаивания и фильтрования.

Ключевые слова: хлор, окисление, обеззараживание, окислительная активность, эффективность

CHEMICAL ASPECTS OF THE PROCESS OF WATER CHLORINATION

Mullina E.R.

Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, e-mail: erm_73@mail.ru

The paper presents the analysis of a variety of chlorinated oxidants used in the processes of water disinfection. The chemical activity of available chlorine-containing disinfectants. Justified the advantages and disadvantages of each oxidant. Labeled the main areas of application of these oxidants. It is established that when choosing a disinfectant chlorine-containing oxidant is necessary to consider the content of «active chlorine». It is noted that in solutions of chlorine disinfection processes primarily due to the presence of hypochlorous acid, which in the interaction with the reducing agent is decomposed with the formation of atomic oxygen is a strong disinfecting agent. Presents the basic methods of obtaining chlorine-based oxidants. It is established that the effectiveness of «active chlorine» to bacteria or bactericidal effect of chlorination greatly depends on the initial chlorine dose and duration of storing it in the water. The essence of the disinfecting action of «active chlorine» is the oxidation of substances contained in the protoplasm of bacterial cells, leading to their death. Noted that in addition to the health values the chlorination process, plays an important role as one of the methods of water purification from colloidal impurities, and also as an effective auxiliary method of improving the processes of coagulation, settling and filtration.

Key words: chlorine, oxidation, disinfection, oxidation activity, efficiency

Хлорирование воды в России было впервые применено в 1910 г. как принудительная мера, во время эпидемии холеры (в Кронштадте) и брюшного тифа (Нижегородский ярмарочный водопровод). Период с 1910 г. по 1913 г. является началом развития хлорирования питьевых вод в России. Первоначально хлорирование воды производилось раствором хлорной извести. Первые опыты по применению газообразного хлора были проведены в 1917 г. на ленинградской водопроводной станции [1, 5].

При выборе дезинфицирующего хлорсодержащего вещества учитывают содержание в нём «активного хлора». Активным хлором – называется количество хлора способное вступить в реакцию взаимодействия с составными частями клеток микроорганизмов и другими примесями воды [4, 7, 8, 14].

Понятие «активный» хлор» определяет не истинное содержание хлора в соединении, а окислительную способность соединения в кислой среде по йодистому калию. Хлорсодержащие дезинфектанты считаются пригодными к употреблению при содержании в них «активного хлора» не менее 15 %.[2, 10, 12]

В растворах хлорсодержащих соединений процессы обеззараживания обусловлены присутствием хлорноватистой кислоты, которая при взаимодействии с восстановителями разлагается с образованием атомарного кислорода (обладающего обеззараживающим действием) и хлорид-ионов по схеме:



В качестве восстановителей могут вы-

ступать ионы, содержащиеся в обрабатываемых растворах, такие как: Mn^{2+} , Fe^{2+} , Cl^- и др. [8-11, 13]

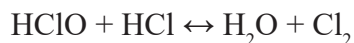
Для обеззараживания воды хлорированием используются вещества, содержащие «активный хлор»: молекулярный хлор, гипохлориты, хлорная известь, двуокись хлора, хлорамин [3, 8-11].

Молекулярный хлор (Cl_2). Хлор представляет собой газ желто-зеленого цвета. Хлор получают путем электролиза растворов хлорида натрия. При прохождении электрического тока через раствор хлорида натрия на аноде выделяется молекулярный хлор, а на катоде происходит разряд ионов водорода. Устанавливая между анодом и катодом диафрагму, обеспечивают разделение продуктов электролиза.

При пропускании газообразного хлора через водный раствор образуется «хлорная вода», обладающая сильными окислительными свойствами. Взаимодействие хлора с водой (гидролиз хлора) протекает по уравнению:



Образующаяся в процессе гидролиза хлора хлорноватистая кислота существует только в растворе. В нейтральной или щелочной среде происходит фотохимическое разложение хлорноватистой кислоты с выделением атомарного кислорода. В кислой среде происходит реакция с соляной кислотой, в результате которой выделяется свободный хлор:



При нагревании хлорноватистая кислота распадается с образованием хлорноватой кислоты:



Хлорноватистая кислота является сильным окислителем, она обесцвечивает такие индикаторы как лакмус и индиго [12-15].

Гипохлориты. Соли хлорноватистой кислоты – гипохлориты, получают при реакции между молекулярным хлором и холодным раствором щелочи:



Осуществляется эта реакция либо при пропускании газообразного хлора в раствор щелочи, либо при электролизе растворов хлоридов щелочных металлов в условиях, обеспечивающих перемешивание продуктов электролиза (бездиафрагменный электролиз).

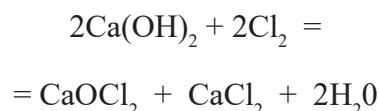
Растворы солей хлорноватистой кислоты гидролизуются с образованием хлорноватистой кислот, разлагающейся с образованием атомарного кислорода:



Разложение их с выделением атомарного кислорода идет лучше при освещении, особенно в области $pH = 7$. Более энергичное действие гипохлоритов, приготовленных электролитическим путем, по сравнению с соответствующими солями, полученными пропусканием хлора в растворы гидроксидов, объясняется более низким pH раствора и образованием побочных продуктов обладающих сильными окислительными свойствами (ClO_2 , $HClO$, $ClO \cdot$, $O \cdot$; H_2O_2 , O_3 , O_2 , Cl_2 , $Cl \cdot$), которые не могут существовать вне воды в иной агрегатной форме [12-15]. При этом в растворе гарантируется отсутствие диоксинов и каких-либо ксенобиотиков, создающих риск загрязнений внешней среды.

Хлорная известь. Хлорная известь имеет следующий состав: $CaO \cdot 3Cl \cdot CaOCl \cdot 6H_2O$. Содержание «активного хлора» в этом препарате (молекулярный вес приведенного выше соединения 361,98; атомный вес $Cl = 35,457$) составляет около 30%. Практическое же содержание «активного хлора» в технической хлорной извести значительно ниже вследствие того, что часть хлора улетучивается, т.к. хлорная известь разлагается при увлажнении. Поэтому высококачественная хлорная известь максимально содержит 25 – 27 % «активного хлора» [10].

Хлорная известь образуется при взаимодействии хлора с гашеной известью:

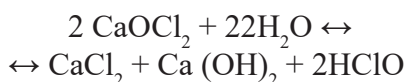


Однако хлорную известь нельзя рассматривать как смесь кальциевых солей соляной и хлорноватистой кислот. При обработке ее спиртом хлористый кальций не извлекается, несмотря на то, что он хорошо растворим в спирту. При действии на хлорную известь углекислотой хлор вытесняется почти полностью, чего нельзя ожидать при наличии хлористого кальция. Окисляющие свойства хлорной извести целиком зависят от имеющегося, и ней аниона хлорноватистой кислоты, содержащего связанный с кислородом «активный хлор».

Хлорная известь в растворе, так как и молекулярный хлор гидролизуются с образованием хлорноватистой кислоты, однако, процесс протекает значительно медленнее,

чем гидролиз хлора, благодаря известной стойкости гипохлорита кальция в растворе. При этом техническая хлорная известь содержит много неактивных примесей, снижающих ее ценность как обеззараживающего реагента. Поэтому хлорная известь является менее эффективным окислителем, нежели молекулярный хлор.

Хлорная известь гигроскопична вследствие содержания CaCl_2 и малостойкая из-за реакции гидролиза и распада под влиянием света и уголекислоты. Разложение хлорной извести может идти с выделением свободного хлора, но в нейтральной или щелочной среде, более характерной для природной воды, реакция протекает в основном с выделением хлорноватистой кислоты. Реакция разложения хлорной извести водой в этом случае отвечает уравнению:

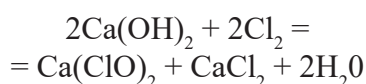


Таким образом, в результате гидролиза хлорной извести непосредственно образуется свободная хлорноватистая кислота, которая затем разлагается с образованием атомарного кислорода и хлорида.

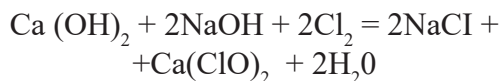
Следует отметить, что гидролиз хлорной извести протекает медленнее, чем гидролиз хлора в хлорной воде, благодаря известной стойкости гипохлорита кальция, поэтому образование HClO в случае применения хлорной извести идет медленнее, чем в водном растворе хлора.

Большое разнообразие химических способов получения хлорной извести сводится к трем основным методам [1, 6].

1. Хлорирование известкового молока:



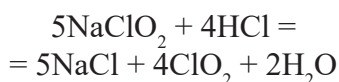
2. Хлорирование известкового молока и щелочи:



3. Хлорирование известкового молока в присутствии солей щелочных металлов (большая часть NaCl).

Двуокись хлора (ClO_2). Двуокись хлора, по окислительной активности значительно сильнее молекулярного хлора. Данный реагент эффективен при достаточно широком диапазоне pH раствора.

Двуокись хлора получают действием соляной кислоты на хлорит натрия:



Широкое использование двуокиси хлора в качестве окислителя сдерживается из-за ряда существенных недостатков: он сильно токсичен, взрывоопасен, не может ни сжигаться, ни храниться, ни перевозиться.

Сущность обеззараживающего действия «активного хлора» заключается в окислении веществ, входящих в состав протоплазмы клеток бактерий, что приводит к их гибели. Наиболее чувствительными к «активному хлору» являются бациллы брюшного тифа, дизентерии и холерные вибрионы.

Эффективность действия «активного хлора» на бактерии или бактерицидный эффект хлорирования в значительной степени зависит от начальной дозы хлора и продолжительности сохранения его в воде. Обычно на разрушение бактериальных клеток расходуется лишь незначительная часть вводимого в воду «активного хлора». Большая часть его, величина которой определяется хлороемкостью воды, идет на реакции с разнообразными органическими и минеральными примесями, содержащимися в воде. Эти реакции протекают с различной скоростью и в зависимости от концентрации «активного хлора», pH, температуры воды и других факторов могут останавливаться на той или иной стадии. Поэтому величина хлороемкости воды зависит от начальной дозы «активного хлора», времени контакта и других факторов. При определении дозы «активного хлора» для обеззараживания воды необходимо исходить из хлороемкости обрабатываемой воды и некоторого избыток «активного хлора», обеспечивающего бактерицидный эффект.

Обеззараживающее действие «активного хлора» заключается в окислительно-восстановительных процессах происходящих при взаимодействии хлора и его соединений с органическими веществами микробной клетки.

Эффект обеззараживания воды зависит от сочетания следующих факторов [3, 4, 10, 11]:

1. Биологические особенности микроорганизмов. Например, микроорганизмы характеризуются разной устойчивостью (резистентностью) по отношению к окислителям.

2. Бактерицидное действие реагентов. Данный фактор определяется окислительным потенциалом и способностью взаимодействовать с составными частями клеток микроорганизмов.

3. Состояние водной среды. Обеззараживающее действие зависит от таких свойств обрабатываемой воды как: pH, наличие органических и неорганических веществ, способных к окислению взвешенных и коллоидных примесей. Энергично

взаимодействуют с хлором азотсодержащие органические вещества, а присутствие в воде взвешенных частиц ухудшает процесс обеззараживания, т.к. хлор адсорбируется частицами взвеси. Микроорганизмы, которые находятся внутри таких частиц не уничтожаются.

4. Условия, при которых происходит обеззараживание.

Исходя из различных целей хлорирования, существующие методы обработки воды хлором или солями, содержащими «активный хлор», можно объединить в две основные группы: пост-хлорирование и перехлорирование воды.

Постхлорирование представляет собой обеззараживание воды хлором, которое производится после всех других этапов ее обработки и является, таким образом, завершающим этапом очистки воды. Если вода не подвергается другой обработке, кроме обеззараживания, то и в таком случае это будет постхлорирование, т. е. конечное хлорирование.

Постхлорирование может проводиться как небольшими (нормальное хлорирование), так и повышенными дозами (перехлорирование); может оно применяться и совместно с другими обеззараживающими веществами (комбинированное хлорирование).

Нормальное хлорирование, применяемое при небольшом загрязнении воды, в технологической схеме очистки и является обычно завершающим этапом. Нередко оно применяется и как самостоятельный процесс, например, когда вода достаточно чистая и обеззараживание ее производится главным образом с профилактической целью.

Дозы «активного хлора» при нормальном хлорировании устанавливаются так, чтобы вкусовые качества воды не были понижены. Количество остаточного хлора после 30-минутного контакта воды с хлором допускается до 0,5 мг/л. Необходимо обеспечивать хорошее смешение хлора с водой. Контакт воды с хлором до поступления ее к потребителю должен быть не менее 30 минут.

Перехлорирование, т. е. хлорирование повышенными дозами хлора, применяется в тех случаях, когда нормальное хлорирование приводит к ухудшению органолептических свойств воды (например, при наличии в воде фенолов) или недостаточно обеззараживает воду. Перехлорирование устраняет многие неприятные привкусы, запахи, уничтожает бактерии, с успехом может применяться в некоторых случаях очистки воды от ОВ. Применение перехлорирования при очистке сточных и питьевых вод, кроме ги-

бели микробов, приводит к уничтожению ряда органических веществ, служащих для бактерий питательным материалом.

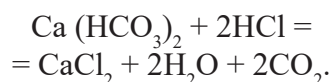
Доза остаточного хлора при перехлорировании обычно устанавливается в пределах 1 – 10 мг/дм³. Известны случаи, когда перехлорирование производилось дозами 100 мг/дм³. Периодическое перехлорирование приобрело большое значение для очистки охлаждающей воды на теплоэлектростанциях. Величина доз «активного хлора», применяемых при таком периодическом хлорировании, должна обеспечивать наличие остаточного хлора в количестве от 1,5 до 5 мг/дм³. Продолжительность периодов между двумя моментами введения хлора колеблется от 10 минут (при длительности хлорирования в 3 минуты) до нескольких часов (при хлорировании в течение 30 минут). В результате такого хлорирования достигается не только прекращение развития слизеобразующих бактерий, забивающих конденсаторы турбин, но и очищаются уже заросшие стенки трубок конденсатора.

Излишек «активного хлора», превышающий допустимую норму, удаляется из воды дехлорированием. При небольшом избытке остаточного хлора он может быть удален аэрацией. При больших избытках остаточного хлора применяется ряд химических методов. Наибольшее распространение в практике дехлорирования воды получили: связывание хлора тиосульфатом (гипосульфитом), сульфитом натрия, бисульфитом натрия, обработка хлорированной воды активированным углем и сернистым ангидридом.

Хлорирование, так же способствует и освобождению воды от ионов железа и марганца. После обработки «активным хлором» вод, содержащих железо, концентрация последнего может быть значительно снижена вследствие разрушения гуматов и других органических соединений железа и перехода их в неорганические соли трехвалентного железа. В результате гидролиза этих солей выпадает осадок гидроокиси железа либо продуктов неполного гидролиза – основных солей железа различного состава [7-11].

Удаление марганца из вод, содержащих его в количестве выше 0,3 мг/дм³, основано на осаждении нерастворимой двуокиси марганца. Последняя, образуется в результате гидролиза и окисления растворенным кислородом получающихся при хлорировании солей трехвалентного марганца.

При хлорировании воды большими дозами происходит переход части карбонатной жесткости в некарбонатную в результате образующейся при гидролизе хлора соляной кислоты и взаимодействия ее с бикарбонатами воды:



Таким образом, хлорирование, кроме его санитарно-профилактического значения, играет большую роль как один из методов очистки воды от коллоидных примесей, а также как эффективный подсобный способ улучшения процессов коагуляции, отстаивания и фильтрования.

Список литературы

1. Бондаренко Л.В. Исследование процесса восстановления активного хлора в условиях хлорного производства. – Автореф. дис. канд. техн. наук. – М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1980. – 18 с.
2. Галкова Л.И., Птицын А.Н. Переработка хлоридных растворов с получением качественного марганцевого концентрата // КИМС, 1987, №5. – С. 88 – 90.
3. Бурсова С.Н., Кандзас П.З., Тринко А.И. Применение озона для очистки промышленных сточных вод: Обзорная информ. НИИЭХИМ. – М.: НИЦТЭХИМ: Сер. Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов, 1977, вып.4. – 38 с.
4. Воронин Ю.В., Яковлев С.В. Водоотведение и очистка сточных вод / учебник для вузов: – М.: Издательство АСВ, 2006. – 704 с.
5. Голубовская Э.К. Биологические основы очистки воды. – М.: Химия, 1978.
6. Ковалев В.В. Интенсификация электрохимических процессов водоочистки. – Казань: ШТИИ, 1986. – 136 с.
7. Мишурина О.А. Электрофлотационное извлечение марганца из гидротехногенных ресурсов горных предприятий // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. 2009. № 3. С. 72-74
8. Мишурина О.А. Технология электрофлотационного извлечения марганца в комплексной переработке гидротехногенных георесурсов медноколчеданных месторождений - автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук // Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова. Магнитогорск, 2010.
9. Мишурина О.А., Муллина Э.Р. Химические закономерности процесса селективного извлечения марганца из техногенных вод // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. 2012. № 3. С. 58-62.
10. Мишурина О.А., Чупрова Л.В., Муллина Э.Р. Деманганация сточных вод растворами хлорной извести. // Альманах современной науки и образования. 2013. № 9 (76). С. 115-118.
11. Мишурина О.А., Чупрова Л.В., Муллина Э.Р. Химические превращения кислородсодержащих ионов хлора растворов при разных значениях диапазона рН. // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2014. № 2-2. С. 43-46.
12. Никитин И.В. Химия кислородных соединений галогенов. - М.: Наука, 1986. - 104 с.
13. Прокопчик А.Ю. Разложение некоторых окислителей в щелочной среде. – Дис. д-ра хим. наук. – Вильнюс: ИХ и ХПЯ Лит.ССР, 1963. – 425 с.
14. Туманова Т.А. Исследование окислительных свойств водных растворов хлора и его кислородных соединений в связи с отделкой целлюлозы. – Дисс. д-ра... хим. наук. – Л.: ЛТА им. Кирова, 1974. – 519 с.
15. Туманова Т.А., Флис И.Е. Физико-химические основы отбелки целлюлозы: Химические и физико-химические свойства хлора и его кислородных соединений / Под ред. Мищенко К.П. – М.: Лесн. пром-ть, 1972. – 262 с.