

Очистка питьевой воды от трихлорэтилена и тетрахлорэтилена на водоканале города Троицка

Создание и запуск в эксплуатацию станции очистки воды питьевого назначения от тетрахлорэтилена и трихлорэтилена для нужд МУП «Водоканал» г. Троицка

Даты реализации проекта: 2012-2013 годы

Цели проекта

- Очистка воды питьевого назначения от содержащихся в воде тетра- и трихлорэтилена¹, «Тetra- и трихлорэтилен» – высокоотоксичные хлорированные углеводороды, отнесены к 3 классу опасности – ПДК для питьевой воды 0,005 мг/дм³. Основные задачи проекта:
 - Снижение суммарной концентрации целевых веществ с не менее 30 мкг/дм³ в исходной воде, до не более 5 мкг/дм³ в очищенной воде (СанПиН 2.1.4.559-96);
 - Создание и ввод в эксплуатацию установок очистки от тетра- и трихлорэтилена на двух скважинах водозабора г. Троицка питьевой воды общей производительностью не менее 100 м³/час;
 - Создание и ввод в штатный режим эксплуатации автоматизированной системы управления (АСУ) установок с удаленным рабочим местом диспетчера.

Участники проекта

Заказчик: МУП «Водоканал» г. Троицк (г. Москва)

Исполнитель: ООО Инженерно-технический центр «Комплексные исследования», г. Троицк (г. Москва)

Технологические инновации

Проект включает строительство, изготовление, монтаж и запуск в эксплуатацию двух автоматизированных установок очистки воды питьевого назначения от скважин водозабора г. Троицка производительностью 40 и 60 м³/час. Используемый в проекте принцип очистки воды основан на деструкции хлорорганических соединений и их производных в результате процесса интенсивного окисления в воде, затравленного с помощью ОН-радикалов (Advanced Oxidation Process – AOP). ОН-радикалы обладают более высоким окислительным потенциалом, чем известные окислители, включая озон и имеют константы скорости реакции с органическими соединениями, превышающие в миллионы раз скорости реакции озона с этими соединениями. Главным преимуществом AOP-технологии является неселективный характер окисления и возможность осуществлять полную деструкцию соединений до молекул воды углекислого газа, солей или неорганических кислот. Особые технико-экономические характеристики объекта. Установки производительностью 40 м³/час.

Наименование	Кол-во	Стоимость за ед. в руб.	Общая стоимость в руб.	Периодичность	Издержки на 1 м ³ обработанной воды
Панель основная XENON VUV 52/28x450-4007гpp	6	19793,00	118 758,00	1 раз в год	0,49
Панель X29-250	24	9250,00	222 000,00	1 раз в 2 года	0,32
Засылка фильтров на все панели	1	120 950,00	120 950,00	1 раз в 6 лет	0,08
Переключ. водозабора кг	0,11	60,00	6,60	расход на обработку 40 м ³ в час	0,17
Мультиметры в ВЧч	11	2,31	25,07	расход на обработку 40 м ³ в час	0,08
					1,07

Экономические результаты

Дополнительный заработок на 1 м³/час в расчете на 10 летнее использование оборудования – 1,37 руб.
 Эксплуатационные расходы в расчете на 1 м³ – 1,53 руб.
 Итого на 1 м³ обработанной воды – 2,00 руб.

Юридические аспекты

Проект является частью инвестиционной программы МУП «Водоканал» г. Троицк

Другие результаты

Основные преимущества и технико-экономические особенности. Установки обеспечивают удаление тетра- и трихлорэтилена во всем интервале годовых колебаний концентрации (0,005-0,05 мг/дм³) до концентрации, соответствующей пределу обнаружения используемой методики измерения (<5,000 мкг/дм³) и делают воду пригодной для хозяйственно-бытового потребления. Ввод установок и реконструкция скважин позволили снять на руки с действующих скважин и устранить дефицит воды питьевого назначения. Установки такого типа являются первыми в России промышленными системами, введенными и прошедшими стадию успешного опробования в системе городского водоснабжения. Основное стратегическое преимущество комплекса является его высокая гибкость и возможность подстройки режимов окисления с расчетом на появление новых трудноудаляемых загрязнений в воде – токсичных органических соединений техногенного происхождения.

**Добровольская К.И.,
 Дымшаков В.А.,
 Изюмов С.В.¹,
 Щектотов Е.Ю.,
 Щекотов Д.Е.,
 Инженерно-технический центр
 «Комплексные исследования»**

**Афанасьев А.П.²,
 Копылов О.В.²,
 МУП «Водоканал» г. Троицк**

**Баренбойм Г.М.²,
 Чиганова М.А.,
 Институт водных проблем РАН**

Проект-дипломант практической конференции «Опыт реализации инновационных проектов в сфере ВКХ: технологии, экономика, право».

Организатор – Российская ассоциация водоснабжения и водоотведения, ЭКВАТЭК-2014, 3 июня 2014 г.

¹ sergey.izyumov@xenozone.ru, + 7(495) 777-71-96
² gbarenboim@gmail.com



С введением дополнений к ГН 2.1.5.1315-03³ (в 2007 г.) был расширен перечень соединений, подлежащих обязательному контролю, и в него вошли тетрахлорэтилен (англ. аббревиатура – PCE) и трихлорэтилен (англ. аббревиатура – TCE). Соединения отнесены к 1-му классу опасности, их ПДК для питьевой воды составляет 0,005 мг/дм³.

PCE и TCE широко применяются в промышленности. Являясь промежуточными продуктами синтеза других хлоруглеродов, используются для производства хладагентов (фреонов), различных кислот, гербицидов, красителей. Применяются в качестве растворителей – для обезжиривания и чистки металлов, в области сухой химической чистки одежды, в текстильной промышленности.

PCE и TCE часто обнаруживаются в поверхностных и подземных источниках питьевого водоснабжения. Причиной заражения могут являться промышленные объекты, использующие данные вещества в своем технологическом цикле и производящие значительные объемы сточных вод. Кроме того, как показывает мировой опыт, источником загрязнения подземных и поверхностных вод очень часто выступают мусорные свалки, фильтрат которых, проникая через слои почвы, может заражать грунтовые воды.

Большое количество исследований указывают на возможное влияние TCE и PCE на возникновение онкологических заболеваний у человека, в частности – рака печени и почек, неходжкинской лимфомы, рака мочевого пузыря. В соответствии с классификацией IARC⁴ трихлорэтилен отнесен к 1 классу соединений – вещества, оказывающие канцерогенное воздействие на человека, тетрахлорэтилен – к классу 2A – возможные канцерогены.

В 2009 г. в ходе лабораторных исследований проб питьевой воды, взятых из скважин водозабора г. Троицка (г. Москва), в образцах был обнаружен тетра- и трихлорэтилен в суммарной концентрации от 40 мкг/дм³ (8-кратное превышение ПДК), что послужило причиной консервации двух скважин общим дебитом 100 м³/час, что составило 15–20% от общего объема водопотребления и повлекло за собой увеличение нагрузки на действующие скважины и дефицит воды хозяйственно-питьевого назначения.

Технология удаления TCE и PCE из питьевой воды

По запросу МУП «Водоканал» г. Троицка компания Инженерно-технический центр «Комплексные исследования»⁵, проведя серию pilotных исследований и испытаний, предложила метод удаления PCE и TCE из питьевой воды, основанный на технологии интенсивного окисления.

³ ГН 2.1.5.1315-03 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования».

⁴ IARC – International Agency for Research on Cancer – Международное Агентство по исследованию рака.

⁵ Длительное время занимается разработкой и производством окислительных устройств и систем очистки воды от органических соединений, реализуемых под торговой маркой XENOZONE. Запатентованная технология и окислительные установки нашли широкое применение в муниципальных и частных системах подготовки питьевой воды и системах очистки воды плавательных бассейнов. Установки XENOZONE используются для очистки технической воды и стоков на атомных станциях.

ГЛАВНЫЙ КРИТЕРИЙ

Принцип очистки воды от РСЕ и ТСЕ, заложенный в предложенной технологии, основан на деструкции хлорорганических соединений и их производных в результате процессов интенсивного окисления (АОР)⁶ в воде, активированного с помощью гидроксильных радикалов (ОН-радикалов). ОН-радикалы обладают более высоким окислительным потенциалом (рис. 1), чем известные окислители, и имеют константы скоростей реакции с органическими соединениями, превышающие в миллионы раз скорости реакции озона с этими соединениями (табл. 1).



Рис. 1. Окислительный потенциал ОН-радикалов и других окислителей

Таблица 1.
Константы скоростей реакций озона и гидроксильных радикалов (ОН*) с некоторыми органическими соединениями

Соединения	Озон, $M^{-1}c^{-1}$	ОН*, $M^{-1}c^{-1}$
Ацетилен	50	10^8-10^9
Спирты	$10^{-2}-1$	10^8-10^9
Альдегиды	10	10^9
Насыщенные углеводороды	10^{-2}	10^8-10^9
Ароматические углеводороды	$1-10^2$	10^8-10^{10}
Карбоновые кислоты	$10^{-3}-10^{-2}$	10^7-10^9
Непредельные хлоруглеводороды	$10^{-1}-10^3$	10^9-10^{11}
Кетоны	1	10^8-10^{10}
Фенолы	10^3	10^8-10^{10}
Тетрахлорэтилен (РСЕ)	$< 0,1$	$2,3 \cdot 10^9$
Трихлорэтилен (ТСЕ)	14-17	$4,0 \cdot 10^9$

Главным преимуществом процессов интенсивного окисления является неселективный характер окисления и возможность осуществлять полную деструкцию соединений до молекул воды, углекислого газа, солей или неорганических кислот.

Это принципиально отличает данную технологию от фильтрационных методов, так как за счет полного или частичного окисления и деструкции органических молекул возможен вывод загрязнений из водного круговорота или перевод их в доступные для биоразложения формы.

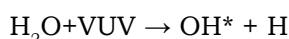
Помимо надежности и высокой эффективности технологии в разложении органических соединений, стоит отметить и ее относительную универсальность. Это имеет принципиальное стратегическое значение, так как позволяет применять технологию для решения подобных задач в будущем – при расширении спектра органических загрязнений, присутствующих в питьевой воде и ужесточении гигиенических нормативов, в том числе для удаления веществ техногенного происхождения, лекарств, пестицидов, косметических средств, ПАВов и др.

⁶ Международное название – Advanced Oxidation Processes.

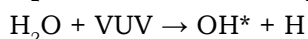
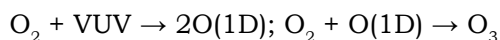
Все эти факторы делают возможным применение технологии практически для всех органических соединений, в том числе токсичных загрязнений или сложных соединений в следовых количествах.

При реализации современных АОР-технологий используются несколько способов генерации радикалов OH^* :

- **фотолиз воды вакуумным ультрафиолетом** (длина волны $\lambda=172$ нм):



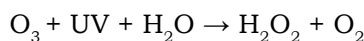
- **образование озона и радикалов OH^* при облучении вакуумным ультрафиолетом:**



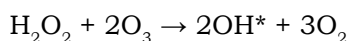
- **фотолиз перекиси водорода ультрафиолетом** ($\lambda=254$ нм):



- **фотолиз озона ультрафиолетом** ($\lambda=254$ нм):



- **реакция перекиси водорода с озоном**



- **совместное использование**

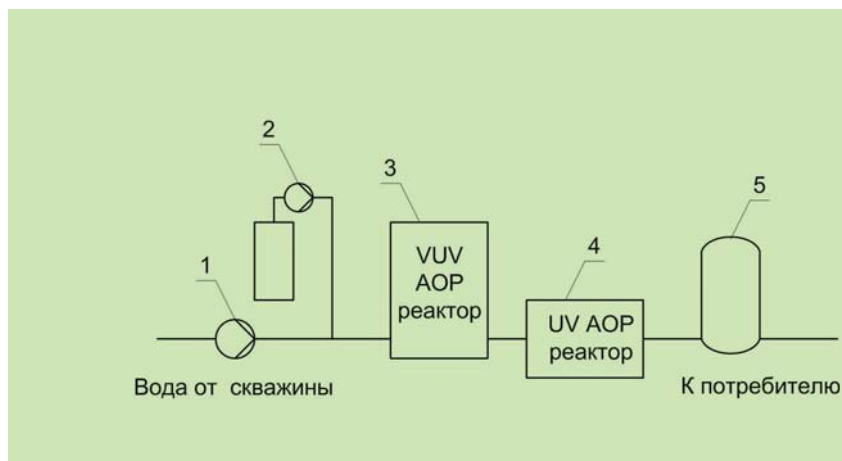


В предложенном методе окисление и последующая деструкция РСЕ и ТСЕ осуществляются в комбинированном фотохимическом реакторе с последовательно установленным реактором с вакуумным ультрафиолетом (VUV АОР-реактор) и ультрафиолетовым реактором с ртутными лампами низкого давления (UV АОР-реактор). На выходе применяются специальные фильтры с активированным углем для удаления непрореагировавших окислителей (рис. 2).

VUV АОР-реактор реализован с использованием генераторов озона и радикалов OH^* . Для генерации окислителей в нем применены кварцевые ксеноновые лампы с барьерным разрядом, которые за счет особой конструкции позволяют облучать воду и воздух вакуумным ультрафиолетом и производить озон и радикалы OH^* , с их последующим растворением и эжекцией в обрабатываемую воду.

Поступающая в станцию вода с загрязнениями прокачивается через несколько зон генерации OH -радикалов, в которых последовательно растворяется озон и перекись водорода, и которые облучаются ультрафиолетовыми ксеноновыми и ртутными лампами. Таким образом, разложение РСЕ и ТСЕ осуществляется по всему окислительному тракту станции.

Рис. 2.
Принципиальная схема установки по удалению тетрахлорэтилена и трихлорэтилена из воды
1 – насос,
2 – дозация перекиси водорода,
3 – VUV АОР-реактор (на основе генераторов OH -радикалов и озона на базе эксимерных ксеноновых ламп вакуумного ультрафиолетового диапазона – длина волны 172 нм),
4 – UV АОР-реактор (на основе ртутных ламп низкого давления – длина волны 254 нм),
5 – фильтр (удаление непрореагировавших окислителей)



ГЛАВНЫЙ КРИТЕРИЙ

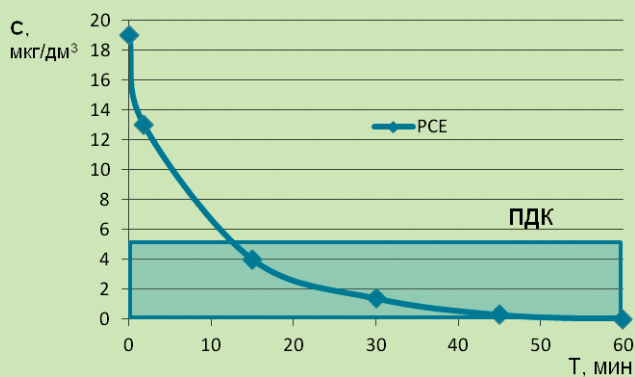


Рис. 3.
ГРАФИК ИЗМЕНЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ РСЕ.
РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ
НА ЛАБОРАТОРНОЙ УСТАНОВКЕ⁷

Результаты проведенных лабораторных исследований (рис. 3) подтвердили эффективность технологии и позволили спроектировать и опробовать пилотную установку в водоканале г. Троицка, в условиях, приближенных к реальному режиму эксплуатации.

В ходе пилотных испытаний были оптимизированы и отлажены режимы окисления. Кроме того, анализ исходной воды показал наличие атомов брома с концентрацией на уровне 0,054 мг/дм³, что увеличивает вероятность образования в обработанной воде броматов (побочных продуктов реакции озона с бромид-ионами). Установленный ПДК броматов в питьевой воде со-

ставляет 0,01 мг/дм³. В связи с этим были проведены измерения концентрации броматов в обработанной воде в проточном режиме работы пилотной установки при различных режимах окисления. Во всех случаях на выходе из установки концентрация броматов была ниже предела обнаружения: < 5 мкг/дм³.

В июле 2013 г. на скважинах МУП «Водоканал» города Троицк была запущена в эксплуатацию автоматизированная установка по очистке питьевой воды от трихлорэтилена и тетрахлорэтилена производительностью 40 м³/час, а в ноябре 2013 г. – установка производительностью 60 м³/час (рис. 4, 5).



Рис. 4.
УСТАНОВКА ПО ОЧИСТКЕ
ВОДЫ ОТ ТРИХЛОРЭТИЛЕНА
И ТЕТРАХЛОРЭТИЛЕНА
ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТЬЮ 60 м³/ЧАС
(ВОДОКАНАЛ Г. ТРОИЦКА)

⁷ Исследования проведены в режиме рециркуляции с полным объемом воды в лабораторной установке – 80 л. Производительность установки по деструкции РСЕ (~20 мкг/дм³) – около 0,4 м³/час.

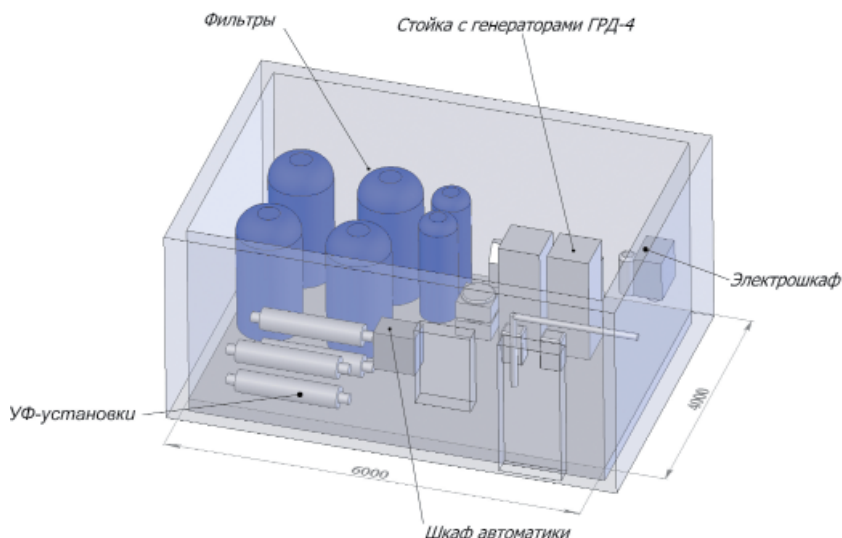


Рис. 5.
План размещения
оборудования установки
производительностью 40 м³/час.

Установки обеспечивают удаление ТСЕ и РСЕ во всем интервале годовых колебаний концентрации (0,006–0,05 мг/дм³) до концентрации, соответствующей пределу обнаружения используемой методики измерения (<0,001 мг/дм³) (табл. 2).

Рабочий режим установок предполагает очистку воды от РСЕ и ТСЕ до концентраций, соответствующих ПДК, согласно требованиям ГН 2.1.5.1315-03 – 0,005 мг/дм³. Это первые в России установки такого типа, использующиеся в системе городского водоснабжения.

Таблица 2.

Концентрации целевых соединений в исходной и обработанной воде при различных режимах окисления

Вещество	Исходная вода	С _{Н₂О₂} = 0,5 мг/л	С _{Н₂О₂} = 1 мг/л	С _{Н₂О₂} = 2 мг/л	С _{Н₂О₂} = 5 мг/л
РСЕ, мкг/л	6,6	< 1,0*	< 1,0*	< 1,0*	< 1,0*
ТСЕ, мкг/л	4,0	< 1,0*	< 1,0*	< 1,0*	< 1,0*
Н ₂ О ₂ на выходе из станции, мг/л	0	< 0,1 мг/л	< 0,1 мг/л	< 0,1 мг/л	< 0,1 мг/л
Броматы**, мкг/л	< 5*	< 5*	< 5*	< 5*	< 5*

* Концентрация,
соответствующая
пределу обнаружения.

** Концентрация брома
в исходной воде
54 мкг/дм³.

Выводы

1. Предложенная технология является эффективным способом, позволяющим снизить концентрации РСЕ и ТСЕ до пределов обнаружения использованных методик измерения (<0,001 мг/дм³).
2. Использование генераторов ОН-радикалов на основе ультрафиолетовых эксимерных ксеноновых ламп совместно с ультрафиолетовыми установками на базе ртутных ламп низкого давления позволяют создавать модульные установки производительностью масштаба 100 м³/час.
3. Использованный метод деструкции РСЕ и ТСЕ не создает в воде токсичных побочных продуктов окисления, в частности, броматов с концентрацией, превышающей пределы обнаружения используемой методики измерения (< 0,005 мг/дм³). ●