

Известно, что метод хлораммонизации — один из наиболее доступных способов многократно снизить концентрацию хлорфенолов и других побочных продуктов хлорирования и достичь ПДК в питьевой воде. Предлагаемая вниманию читателей статья В. Малкова, работающего в США, раскрывает детали этого очень сложного, если не сказать, коварного, процесса. И, как нередко встречается в современных технологиях, их эффективная реализация в очень большой степени определяется методом контроля в процессе автоматического управления. Автор убедительно доказывает, что только правильная стратегия контроля, выбранная на основе понимания всей картины последовательного протекания химических реакций, позволяет достичь хорошего результата, как для качества, так и для экономики.

Результаты работы, которые легли в основу статьи, вызвали очень большой интерес в профессиональном сообществе в США. Редакция рада, что эта важная информация увидит свет впервые в нашем журнале. Хотелось бы порекомендовать всем, кто работает с технологиями водоподготовки на воде не самых чистых поверхностных источников, изучить эту статью.

ЭКСПЕРТ-ДИРЕКТОР
Д.А. Данилович

Выбор стратегии технологического контроля как основы эффективного проведения процесса хлораммонизации питьевой воды

В.Б. Малков,
канд. хим. наук, ведущий специалист
Отдела питьевой воды Насп

ВВЕДЕНИЕ

Согласно многим исследованиям, проведенным под эгидой ООН и ЮНЕСКО^{1,2}, серьезные климатические изменения, происходящие на планете, увеличивают нестабильность гидрологического и гидрохимического режима водных ресурсов^{3,4}. Резкие колебания качества воды, забираемой из водосточников⁵ создают дополнительные трудности для предприятий водоподготовки: всё больше аспектов производства питьевой воды требуют усиленного мониторинга и контроля в целях обеспечения как безопасности питьевой воды, так и экономичности процессов водоподготовки.

Нельзя не отметить, что производство питьевой воды за последние несколько десятилетий значительно усложнилось, развившись в комплексный процесс, включающий:

- предварительную обработку: предоокисление (предварительную дезинфекцию), коагуляцию/

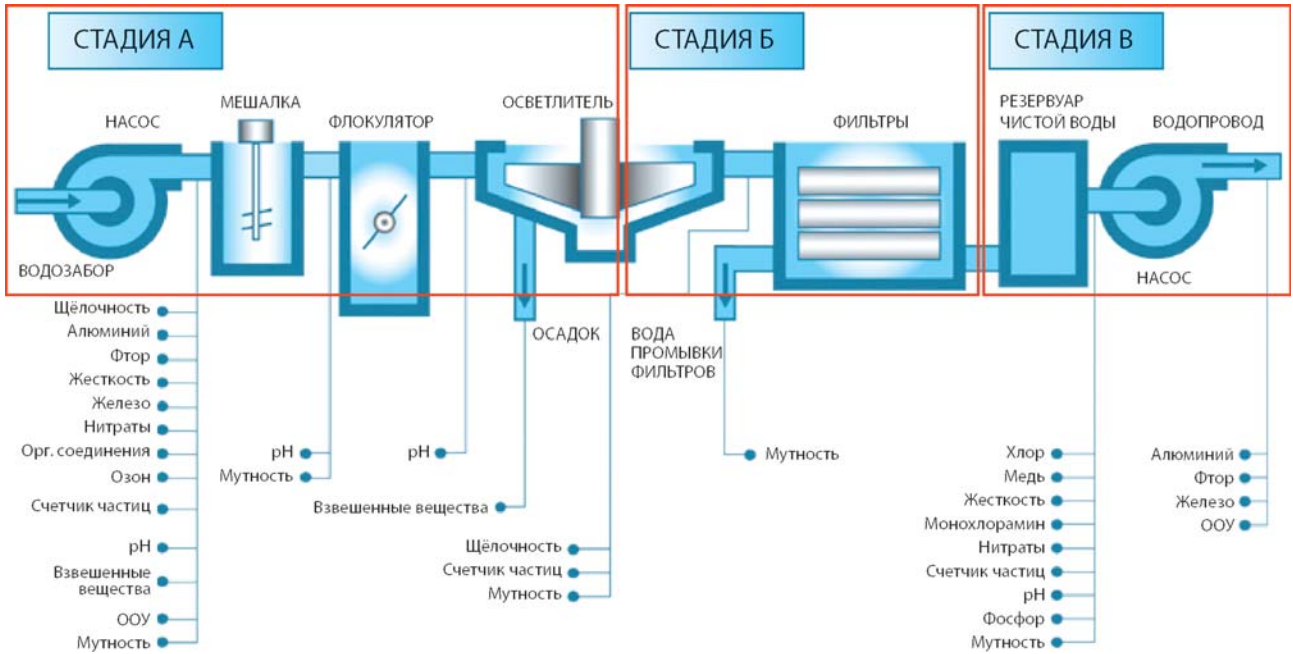
¹ The Millennium Development Goals Report, 2012 (Доклад ООН «Цели развития тысячелетия», 2012 г.).

² World Water Development Report 2016 (Доклад ЮНЕСКО «Всемирное развитие водных ресурсов», 2016 г.).

³ Challenges in Sustainable Water Supply (Доклад «Проблемы устойчивого развития водоснабжения»).

⁴ Emerging Pollutants UNESCO report, 2015 (Доклад ЮНЕСКО «Новые загрязнители водных ресурсов», 2015 г.).

⁵ Guidelines for Drinking Water Quality, 4th edition, WHO, 2011 ISBN: 978924154815 (Рекомендации по качеству питьевой воды, 4-е издание, Всемирная Организация Здравоохранения, 2011 г.).



флокуляцию и последующую седиментацию взвешенных частиц;

- фильтрационное отделение взвешенных частиц и других загрязнений: традиционное (на песке, гравии, угле и др.) или мембранное (микро-, ультра-, нанофильтрация, обратный осмос);
- пост-дезинфекцию, включающую, как правило, хлорирование или хлораммонизацию.

В эффективном проведении всех этапов процесса водоподготовки, обеспечивающих безопасность питьевой воды, большую роль играет специальное оборудование для мониторинга качества воды и всего процесса водоподготовки. Основные задачи мониторинга и контроля перечислены в табл. 1 (перечень не исчерпывающий). Развернутая схема мониторинга современной технологии водоподготовки приведена на рис. 1.

Рис. 1.

ДИАГРАММА, ОТРАЖАЮЩАЯ СОВРЕМЕННЫЙ ПРОЦЕСС ТРАДИЦИОННОЙ ВОДОПОДГОТОВКИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД И ОСНОВНЫХ ПАРАМЕТРОВ МОНИТОРИНГА КАЧЕСТВА ВОДЫ В ПРОЦЕССЕ ОБРАБОТКИ

Таблица 1.

Основные цели и задачи водоподготовки

Задача	Основной тест, контролирующий решение задачи
На стадии водоподготовки	
Удаление взвешенных частиц	Мутность
Удаление органических примесей	Общий органический углерод (ООУ), УФ254
Дезинфекция	
эффективность процесса	Микробиологические показатели
концентрация остаточного дезинфектанта	Хлор, хлорамин, и т.д.
концентрация побочных продуктов	Тригалометаны (ТГМ) и др.
На стадии транспортировки (перед водопроводной сетью или по ее протяженности)	
Контроль коррозионной активности воды	pH, проводимость и т.д.
Фторирование	Фторид
Контроль нитрификации ⁶	pH, щелочность, аммоний, остаточный дезинфектант, нитрит, АТФ, растворенный кислород и т.д.

⁶ Речь идет о нитрификации водопроводной воды из-за избытка аммония (Нитрификация, Контроль нитрификации).

В статье рассмотрены процессы дезинфекции, которые являются основой безопасности питьевой воды и охватывают всю систему ее производства и распределения.

ДЕЗИНФЕКЦИЯ ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ

Предварительная обработка подразумевает добавление оксиданта в сырую воду – этот процесс называется предокислением или предварительной дезинфекцией. Эта фаза водоподготовки направлена на достижение следующих целей:

- Разрушение основных болезнетворных микроорганизмов.
- Предотвращение образования биопленок, ила, налетов на оборудовании и трубах.
- Улучшение вкуса и запаха воды.
- Предотвращение образования побочных продуктов дезинфекции (ППД), включая ТГМ и т.п.
- Помощь в окислении и осаждении растворенных металлов, таких как железо и марганец.
- Улучшение коагуляции.

Существует несколько окислителей (оксидантов) / дезинфектантов, часто используемых на этапе предокисления. Выбор зависит от проблем с загрязнениями в исходной воде, которые необходимо решить предприятию: это могут быть природные органические вещества, основными представителями которых являются гуминовые и фульвовые кислоты, или другие органические загрязнители, вызывающие высокий уровень ООУ, либо микроорганизмы, включая бактерии, вирусы, лямблии, ооцисты, криптоспоридии и т.д.

На стадии предокисления часто сложно достичь баланса между достаточным обеззараживанием, удалением растворенных металлов и общего органического углерода и оптимизацией затрат на водоподготовку. Обычно хлор используется на стадии предокисления в ситуациях, когда исходная вода

минимально загрязнена органическими соединениями и не содержит в больших количествах сложно удаляемые микробиологические загрязнения (ооцисты). Если вода значительно загрязнена, для предварительной дезинфекции и окисления часто используется озон, диоксид хлора, или хлорамин⁷.

Бывают ситуации, когда оправдана химическая обработка в комбинации с УФ-дезинфекцией, либо применяется комбинация нескольких окислителей. Подобные процессы обычно носят название «усовершенствованного окисления», но мы не будем описывать его детально, поскольку описание таких сложных методов требует отдельной статьи. Еще одной немаловажной функцией предварительной дезинфекции является ускорение последующей коагуляции, увеличение сроков эксплуатации фильтров (путем снижения биообрастания) и удаление ионов металлов, таких, как марганец, который при окислении может осаждаться как на фильтрах, так и далее в водопроводе под действием остаточного хлора, вызывая проблемы эстетического характера и потерю дезинфектанта.

У каждого из окислителей есть свои преимущества и недостатки, которые могут отличаться в зависимости от их применения для первичной или пост-дезинфекции, как показано в табл. 2. Мы сфокусируемся на хлоре и хлорамине, окислителях, наиболее часто используемых в обеих стадиях процесса.

Говоря о вторичной дезинфекции, или дезинфекции после фильтрации (рис. 1, стадия В), следует отметить необходимость поддержания достаточного количества дезинфектанта не только в точке входа (последняя точка контроля перед попаданием воды непосредственно к потребителю), но и во всей системе распределения воды, включая трубопровод, насосные станции и резервуары. Все эти элементы системы распределения могут находиться в значительном отдалении, что может сделать обеспечение потребителей безопасной для использования водой сложной задачей.

⁷ Хлорамин не является сильным окислителем и не проявил себя достаточно агрессивным в предокислении – Optimizing Chloramine Treatment, 2 ed. 2004 By Gregory J. Kirmeyer, AWWA, ISBN 1-58321-331-7 («Оптимизация процесса хлораминизации», 2-е издание, 2004 г. Грегори Д. Кирмейер).

Таблица 2.

СРАВНЕНИЕ ЧАСТО ИСПОЛЪЗУЕМЫХ МЕТОДОВ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ И ПОСТ-ДЕЗИНФЕКЦИИ

Реагент / воздействие	Предокисление		Пост-дезинфекция	
	преимущества	недостатки	преимущества	недостатки
Хлор (газообразный)*	Высокая эффективность, относительно недорогой	Много побочных продуктов дезинфекции (ППД), опасный реагент	Высокая эффективность, относительно недорогой	Побочный вкус и запах, ППД, опасный реагент
Монохлорамин	Меньшее содержание ППД	Более высокая стоимость, чем хлор, требует более тщательного контроля процесса	Длительное действие, меньше содержание ППД	Нитрификация в сетях, вкус и запах дихлорамина
Диоксид хлора	Убивает лямблии и криптоспоридии, меньше ППД	Высокая стоимость, опасный реагент	Длительное действие, активный	Проблемы с содержанием хлорит/хлорат – ионов, относительно высокая стоимость
Озон	Высокая эффективность, меньше ППД	Образование броматов, высокая стоимость. Часто требуется последующая сорбция на активированном угле для удаления ППД	Не применяется из-за отсутствия остаточных концентраций	
Перекись водорода**	Сильный, простой в использовании	Образование броматов, высокая стоимость	Не применяется из-за отсутствия остаточных концентраций	
Перманганат	Сильный, простой в использовании	MnO _x (эстетика)	Не применяется по причине повышения цветности воды (MnO _x)	
УФ	Сильный, эффективен против вирусов, нет ППД	Существенная стоимость оборудования и потребление электроэнергии	Эффективное удаление вирусов и ооцист. Компактность, безреагентный метод	Нет остаточной концентрации дезинфектанта, поэтому применяется лишь в дополнение к окислительной дезинфекции, либо на воде из защищенных водоисточников при хорошем состоянии малопротяженных сетей

* В качестве альтернативного реагента часто применяется гипохлорит, позволяющий упростить использование и увеличить безопасность хлорирования путем устранения угрозы утечки газообразного хлора.

** Перекись водорода часто используется в смеси с надуксусной кислотой, что повышает устойчивость окислителя.

Следовательно, для предприятия водоподготовки выбор правильного дезинфектанта критичен, и, что немаловажно, он может меняться в зависимости от сезона, а также прочих факторов, оказывающих влияние на качество воды.

Как упоминалось, наиболее часто используемыми методами дезинфекции являются хлорирование и хлораммонизация. При выборе хлораммонизации необходимо учитывать и глубоко понимать как ее специфику и требования, обращая особое внимание на формирование, мониторинг и контроль целевого дезинфектанта – монохлорамина, так и оптимизацию процесса в целом⁶. Основные характеристики процесса хлораммонизации приведены в табл. 3.

Таблица 3.

ОСНОВНЫЕ ПАРАМЕТРЫ ПРОЦЕССА ХЛОРАММОНИЗАЦИИ

Преимущества	Недостатки	Основные требования к мониторингу
Меньшее содержание ППД	Монохлорамин менее активен, чем хлор и требует больше времени контакта	Анализ на общий остаточный хлор
Меньше проблем со вкусом и запахом воды	Риск нитрификации в водопроводе	Тщательный контроль процессов
Более устойчивый дезинфектант (монохлорамин)	Более сложный контроль процесса	Многопараметровый мониторинг

⁶ Optimizing Chloramine Treatment, 2 ed. 2004 By Gregory J. Kirmeyer, AWWA, ISBN 1-58321-331-7 («Оптимизация процесса хлораммонизации» 2-е издание, 2004 г. Грегори Д. Кирмейер).

Хлорамины, составляющие основу связанного хлора, имеют меньшую реакционную способность по сравнению со свободным хлором и менее интенсивно взаимодействуют с разнообразными примесями, находящимися в сырой воде, в частности, с органическими веществами. Это приводит к образованию меньшего количества побочных продуктов дезинфекции, в первую очередь тригалометанов, проявляющих канцерогенные свойства. Это один из наиболее важных факторов, обуславливающих требование для замены хлорирования на аммонизацию. Также, благодаря пониженной окислительной способности, хлоропоглощаемость хлораминов в воде существенно меньше, что позволяет значительно снизить расход хлора на поддержание необходимой остаточной концентрации общего хлора в водопроводе, что снижает затраты предприятия.

Одно из основных отличий мониторинга хлораммонизации состоит в том, что при его использовании необходимо измерять концентрацию общего хлора, тогда как при хлорировании измеряют свободный хлор. В упрощенном виде:

Общий Хлор (ТС) = Свободный Хлор (FC) + Связанный Хлор (CC)

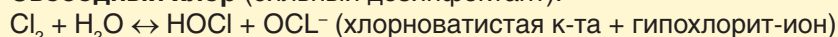
Также не следует забывать, что целевым реагентом при хлораммонизации является монохлорамин, что предопределяет выбор аналитического метода. Химические реакции, приводящие к формированию

основных видов свободного и общего хлора, присутствующих в воде, представлены на рис. 2. Особое внимание следует уделить этапу образования монохлорамина, а также тому факту, что данные реакции обратимы, и что соотношение между различными производными зависит от температуры и pH воды.

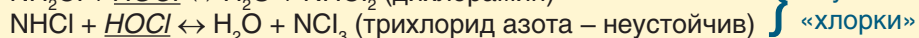
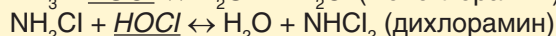
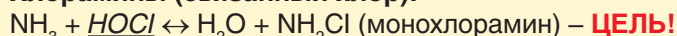
Если исходить из уравнения $TC = FC + CC^9$, то можно измерить свободный и общий хлор доступными аналитическими методами, и разница должна дать концентрацию монохлорамина. Однако на практике всё не так просто. Как можно заключить из химических реакций на рис. 2, монохлорамин можно получить, добавляя свободный хлор к аммонiu, или наоборот, аммоний к хлорированной воде. Эти способы равнозначны и оба применяются в водоподготовке, особенно, если аммоний естественным образом присутствует в исходной воде. Как следует из экспериментальных данных, отображенных на кривой хлорирования (рис. 3), при хлорировании воды в присутствии аммония (продвижение по графику слева направо), измеряемая концентрация общего хлора подвергается странным и, на первый взгляд, нелогичным колебаниям в ходе процесса хлорирования (рис. 3, красная кривая). Это происходит в результате реагирования хлора со всевозможными загрязнителями в начале процесса (хлоропоглощаемость) и затем образования хлораминов различной степени хлорированности, согласно реакциям, приведенным на рис. 2.

Рис. 2.
ПРИМЕРЫ
ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ
С ОБРАЗОВАНИЕМ
СОЕДИНЕНИЙ ХЛОРА,
КОТОРЫЕ
КЛАССИФИЦИРУЮТСЯ
КАК СВОБОДНЫЙ,
ОБЩИЙ И СВЯЗАННЫЙ
ХЛОР

Свободный хлор (сильный дезинфектант):

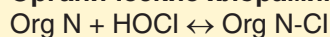


Хлорамины (связанный хлор):



} Вкус и запах
«хлорки»

Органические хлорамины (очень слабые дезинфектанты):



⁹ Общий Хлор (ТС) = Свободный Хлор (FC) + Связанный Хлор (CC), см. выше по тексту.

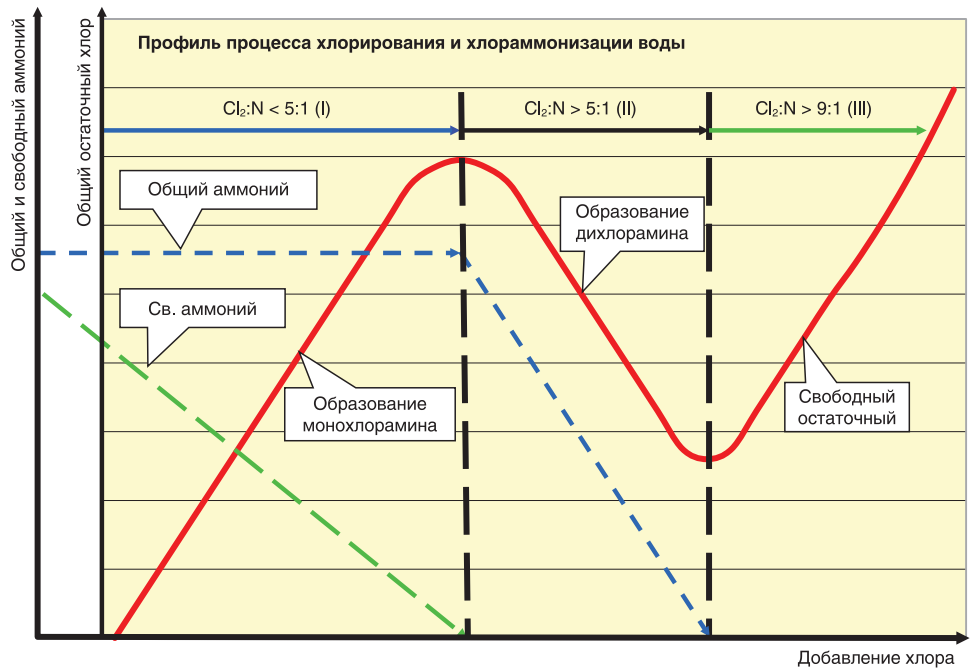


Рис. 3.
Стадии хлорирования
воды (Области I, II,
III – слева направо)
и поведение основных
аналитических
параметров

Соответственно, процесс хлораммонизации можно представить в следующем виде:

Свободный хлор + Аммоний => Связанный хлор

Однако в трех различных областях характеризующихся возрастанием соотношения хлор:азот по ходу процесса хлораммонизации, результаты весьма отличаются:

Область I: $Cl_2:N < 5:1 - NH_3 + HOCl \leftrightarrow H_2O + NH_2Cl$ – монохлорамина;

Область II: $Cl_2:N > 5:1 - NH_2Cl + HOCl \leftrightarrow H_2O + NHCl_2$ – дихлорамина;

Область III: $Cl_2:N > 9:1 - NHCl_2 + HOCl \leftrightarrow H_2O + NCl_3$ – трихлорид азота (трихлорамина) => распадается с высвобождением **свободного хлора** и азота.

Таким образом, в ходе процесса в воде можно обнаружить следующие вещества: хлорамины, свободный и общий аммоний¹⁰, свободный хлор. В целом, все соединения хлора могут присутствовать в воде одновременно при хлорировании и/или хлораммонизации. Вопрос в том, какие из них присутствуют продолжительно, а какие присутствуют в переходном количестве в каждой из областей процесса. Разница заключается в том, что переходную концентрацию, проявляющуюся в равновесных процессах можно измерить, однако это отразит лишь сиюминутное состояние реакций, но не результат процесса в целом. Это можно представить как серию моментальных фотографий динамического процесса: некоторые соединения (с устойчивой концентрацией) будут отображены на всех фотографиях и с постоянным качеством изображения, тогда как другие – только на части снимков, и при этом качество изображения может варьироваться в широких пределах (переходная, неустойчивая концентрация).

¹⁰Общее количество аммонийного азота: сумма концентраций монохлорамина и свободного аммония (суммарная концентрация растворенного аммиака и катиона аммония).

Для эффективного контроля процесса необходимо измерять устойчивые концентрации ключевых соединений. Ответ на вопрос, какие соединения в области процесса, интересующей технолога, ведут себя как устойчивые, а какие – как переходные, можно получить путем достаточно простого анализа каждой реакции (см. выше), основываясь на статистических факторах и знании аналитических методов. Результаты такого анализа суммированы в табл. 4.

Из понимания динамики трансформации соединений хлора и азота в описываемых процессах становятся ясны параметры, которые необходимо отслеживать, чтобы держать хлораммонизацию и хлорирование под постоянным и эффективным контролем (табл. 5).

ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ МОНИТОРИНГА И КОНТРОЛЯ ПРОЦЕССОВ ХЛОРАММОНИЗАЦИИ: СВОБОДНЫЙ ХЛОР ИЛИ СВОБОДНЫЙ АММОНИЙ?

Как уже было отмечено выше, хлораммонизация основана на формировании монохлорамина из свободного хлора и аммония и этот процесс требует строгого контроля в целях предотвращения непредвиденных последствий, например таких, как нитрификация в водопроводной сети. Для достижения необходимого контроля и лучшей оптимизации процессов водоподготовки, операторы должны тщательно следить за протеканием хлораммонизации. При этом они, как правило, полагаются на мониторинг концентрации свободного хлора или свободного аммония в качестве основного показателя.

Таблица 4.
Соединения хлора, присутствующие в разных областях процесса хлорирования, и соответствие экспериментальным результатам анализа

Область I	Область II	Область III
Монохлорамин, общий и свободный аммоний – устойчивая концентрация; Свободный хлор – переходная концентрация. (Содержание общего хлора немного выше измеряемой концентрации монохлорамина; общий аммоний > монохлорамина, разность = свободный аммоний)	Монохлорамин и общий аммоний – устойчивая концентрация, Свободный хлор – переходная концентрация. (Содержание общего хлора > измеряемой концентрации монохлорамина; монохлорамин = общий аммоний, свободный аммоний отсутствует)	Свободный хлор – устойчивая концентрация. (Содержание общего хлора = измеряемая концентрация свободного хлора; монохлорамин или другие аммонийные соединения не обнаруживаются)

Таблица 5.
Наиболее важные аналитические параметры для эффективного мониторинга и контроля хлораммонизации на станции и в водопроводной сети

Первичные параметры	Вторичные параметры	Дополнительный контроль*
<ul style="list-style-type: none"> Общий остаточный хлор (нормативная отчетность) Монохлорамин (контроль процесса) Свободный аммоний (контроль процесса) 	<ul style="list-style-type: none"> Свободный остаточный хлор (контроль процесса) Общий аммоний (контроль процесса) 	<ul style="list-style-type: none"> pH (контроль процесса, а также нитрификации водопроводной сети) Нитрит (контроль нитрификации) АТФ (контроль нитрификации) Растворенный кислород (контроль нитрификации)

* Эти параметры особенно важны для контроля и предотвращения нитрификации в водопроводной сети, которая может быть вызвана образованием излишков аммония в процессе хлораммонизации, и его дальнейшего поступления в водопровод. Излишек аммония в воде может привести к размножению нитрифицирующих бактерий, которые окисляют аммоний в нитриты, и далее – до нитратов. Весь процесс сопровождается понижением pH и уровня растворенного кислорода и приводит к разрастанию биопленки и падению уровня остаточного дезинфектанта. Нитрификация водопровода особенно заметно проявляется в теплом климате, располагающем к биообрастанию труб и резервуаров питьевой воды. Более подробно этот процесс представлен в материалах доступных на вебсайте компании Nach¹¹.

¹¹Nitrification Control with Monochloramine and Free Ammonia Testing, WATERWORLD, August 2011 («Управление нитрификацией посредством измерения монохлорамина и свободного аммония», журнал WATERWORLD, август 2011 г.).

В табл. 6 приведены основные аспекты, а также «за» и «против» каждого подхода относительно онлайн-измерений.

Таблица 6.
Контроль хлораммонизации методом анализа общего и свободного хлора

Колориметрический метод (DPD, тест Пайлина)	Амперометрический метод
<ul style="list-style-type: none">• «Старый добрый стандартный метод» – <i>плюс?</i>• Мешающее влияние хлораминов – <i>минус</i>• Необходимость дополнительных расчетов (кинетика, pH зависимость, и т.д.) – <i>минус</i>	<ul style="list-style-type: none">• «Быстрое реагирование» – <i>плюс?</i>• Зависимость от калибровки – <i>минус</i>• Мешающие факторы (хлорамины, pH, температура, поток/давление) – <i>минус</i>

Еще один подход с использованием амперометрических датчиков – это «метод балансировки», при использовании которого важно не абсолютное значение параметра, но величина отклонения от некоего оптимума, как правило, принятого оператором на основании ряда показателей. Применительно к рассматриваемому процессу, амперометрический анализатор хлора калибруется для измерения остаточного окислителя (предположительно, свободного хлора) в технологической ситуации, в которой подача аммония считается оптимальной на основании лабораторных анализов. Впоследствии амперометрический датчик должен показать величину и направление отклонения от оптимума: если уровень аммония повышается, показания датчика понижаются, отражая снижение концентрации свободного хлора, и наоборот. Этот метод может быть полезным, но принимая во внимание его косвенность, нужно понимать, что его использование для успешного контроля хлораммонизации требует детального знания процесса и постоянной калибровки датчика по данным лабораторных тестов. Также результаты, полученные данным методом, мо-

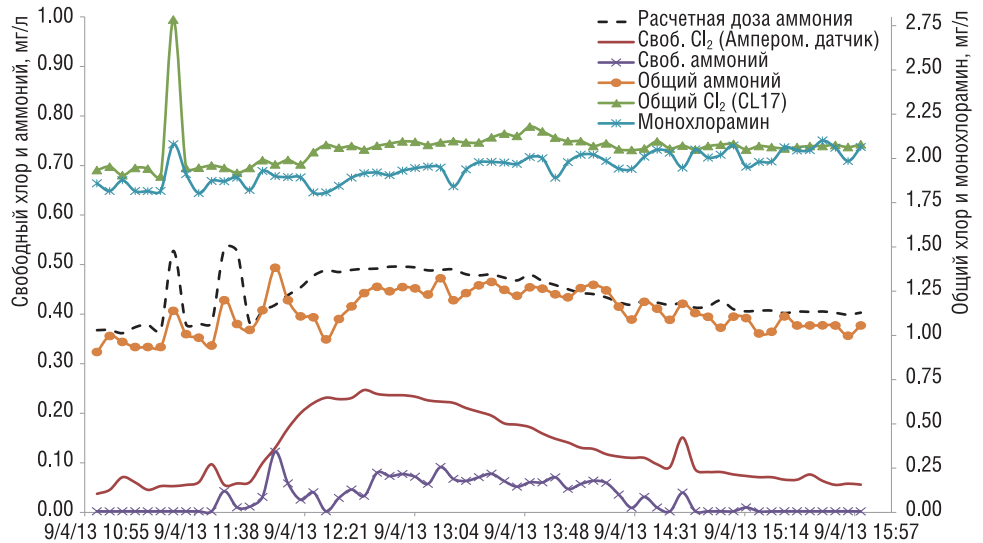
гут быть подвержены известным помехам¹³, что особенно опасно при использовании таких датчиков для управления насосами подачи реагентов.

ПРАКТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ. ПРИМЕР № 1 (Контроль по хлору)

Интересными оказались результаты исследования, проведенного на реальном объекте для оценки двух подходов: прямое колориметрическое измерение концентраций монохлорамина и аммония сравнивалось с «методом балансировки» по общему и свободному хлору, описанным выше и применяемым на этой станции водоподготовки. Предприятие применяет хлораммонизацию, которая начинается использованием свободного хлора для преокисления, а затем, после флокуляции, перед отстойником и традиционным песчано-гравийным фильтром, добавляется аммоний. Процесс осуществляется в двух параллельных технологических линиях. В обеих линиях концентрация свободного хлора отслеживается перед добавлением аммония, и дозировка аммония рассчитывается на основании остаточного свободного хлора, измеряемого онлайн-анализатором Hach CL17. Обратная связь отслеживается в каждом процессе путем анализа общего хлора при помощи анализаторов Hach CL17, тестирующих воду после добавления аммония, и амперометрических датчиков, измеряющих свободный хлор. Эти данные используются для автоматического управления насосами подачи реагентов для достижения оптимальной технологической точки. Сотрудники предприятия несколько раз в день также отбирают пробы для лабораторной верификации общего и свободного аммония или когда требуется дополнительный контроль процесса. Если необходимо, операторы вручную меняют подачу хлор-реагентов для «выравнивания» концентрации монохлорамина перед поступлением воды в водопровод.

¹³ «Амперометрический датчик или DPD анализатор: Оптимальный выбор для непрерывного контроля остаточного хлора» // Наилучшие Доступные Технологии водоснабжения и водоотведения, № 2, август 2014.

Рис. 5.
РЕЗУЛЬТАТЫ
ЭКСПЕРИМЕНТА ПРИ
ПЕРВОМ ПРАКТИЧЕСКОМ
ТЕСТИРОВАНИИ
(УВЕЛИЧЕНИЕ ПОДАЧИ
АММОНИЯ)



Новый двухканальный промышленный анализатор Nash 5500sc AMC (Аммоний/ Монохлорамин) был установлен на обе технологические линии в точке отбора проб параллельно с двумя Nash CL17, измеряющими общий хлор. Все доступные результаты измерений (общий и свободный хлор, монохлорамин, общий и свободный аммоний) были собраны в течение долгосрочного тестирования за период 2014–2015 гг. Во время теста было проведено несколько экспериментов, чтобы оценить, насколько быстрым является отклик нового анализатора на изменения дозировки аммония, и сравнить время отклика и точность измерений с результатами существующей системы.

Первый эксперимент был проведен в сентябре 2014 г.: дозировка аммония была постепенно увеличена вручную и реакция анализаторов записана. Результат представлен на рис. 5 и он показывает полностью предсказуемую реакцию анализатора AMC, при которой показания измерений монохлорамина, общего и свободного аммония соответствуют увеличению дозы аммония. Реакция амперометрического датчика была противоречивой: показания измерений свободного хлора повысились (рис. 5) вместо снижения, ожидаемого при повышении дозировки аммония. Причиной ошибочной реакции оказалось несоблюдение контроля pH во время процесса: снижение pH в результате выхода из строя одного из насосов и прекращения подачи ще-

лочи повлияло на показания измерений хлора амперометрической системой. Подобные внешние влияния являются типичными^{12, 13}.

Еще одно интересное наблюдение, отображенное на рис. 5, выражается в том, что показания измерений общего хлора идут вверх с повышением дозировки аммония. Такое поведение, вместе с аналогичной реакцией показателей монохлорамина, указывает на избыточное хлорирование воды перед увеличением дозы аммония в ходе эксперимента. Из рис. 5 видно, что концентрация свободного аммония равнялась нулю перед началом эксперимента, и наличие «свободного хлора» также свидетельствовало об отклонении процесса в Область II (рис. 3).

При увеличении дозировки аммония такая комбинация и перекрестное сравнение параметров показали корректное и предсказуемое поведение нового анализатора, измеряющего ключевые параметры процесса хлораммонизации напрямую, в то время как существующая амперометрическая система, основанная на измерении «свободного хлора», дала сбой.

Графики на рис. 6 отображают отклик нового анализатора на реальное событие, спровоцировавшее реакцию автоматической системы управления: по некой причине показания общего хлора возросли, и система отреагировала увеличением дозировки аммония. Такое увеличение ясно отразилось

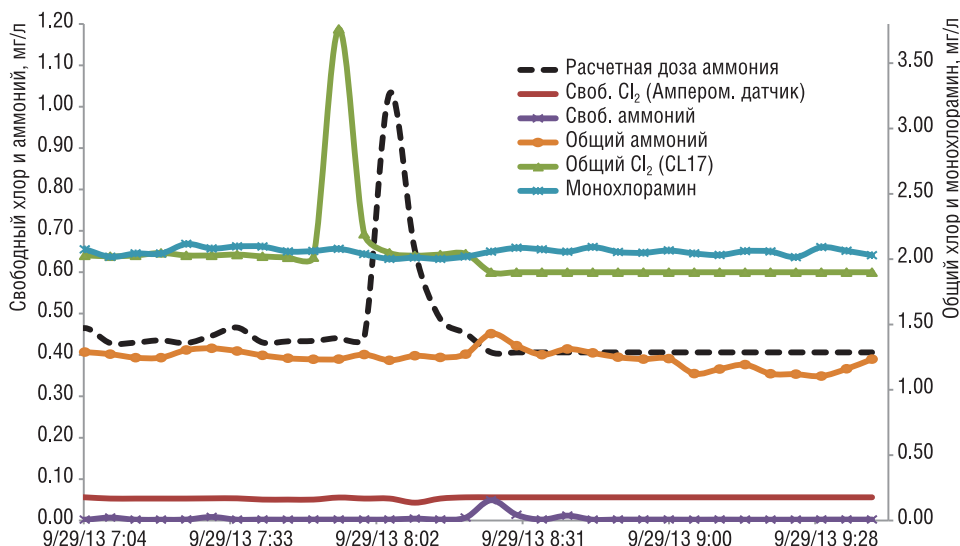


Рис. 6.
РЕАЛЬНОЕ СОБЫТИЕ,
ЗАФИКСИРОВАННОЕ
ПРИБОРАМИ
И ОТРАЖАЮЩЕЕ
РЕАКЦИЮ 5500sc АМС
НА ИЗМЕНЕНИЕ ДОЗИРОВКИ
АММОНИЯ

в показаниях анализатора АМС после обычного времени гидравлического запаздывания (~20 мин) с нормальной задержкой на время анализа (~4,5 мин)¹⁴.

Как видно из рис. 6, показания общего и свободного аммония увеличились после увеличения дозировки, в то время как концентрации свободного хлора и монохлорамина не показали значительных изменений. Отклик на монохлорамин не показал дополнительного образования дезинфектантов, это означает, что процесс уже находился под контролем, соответственно, добавление аммония не повлияло на результат. Недостаток отклика по свободному хлору, естественно, ставит эффективность данного метода под вопрос.

Контроль по свободному аммоний: основные методы и подходы, их достоинства и недостатки

Еще одним методом контроля хлораммонизации является измерение монохлорамина (главной составляющей общего хлора) и свободного аммония вместо свободного хлора. Такой способ обычно достигается двумя основными аналитическими методами: колориметриче-

ским и различными вариациями электрохимического метода, причем особое внимание уделяется онлайн-измерениям, которые обеспечивают непрерывное поступление данных. Сравнение двух данных методов для такого способа контроля представлено в табл. 7.

Таблица 7.
СРАВНЕНИЕ ТЕРМИНОЛОГИИ, ТЕХНОЛОГИИ И ПАРАМЕТРОВ, ИЗМЕРЯЕМЫХ С ПРИМЕНЕНИЕМ ОСНОВНЫХ СОВРЕМЕННЫХ МЕТОДОВ, ИСПОЛЗУЕМЫХ ДЛЯ КОНТРОЛЯ ХЛОРАММОНИЗАЦИИ ПО АММОНИЮ

Колориметрический метод	Электрохимические методы ^а
<ul style="list-style-type: none"> • Прямое и селективное измерение концентрации монохлорамина • Измерение концентрации общего аммония^б • Расчет концентрации свободного аммония^г 	<ul style="list-style-type: none"> • Общий и свободный аммоний^б: <ul style="list-style-type: none"> – измерение концентрации аммиака (NH₃); – измерение или расчет концентрации аммония (NH₄⁺); • Мешающие факторы (рН, температура, ионы, и т.д.)

^а Технологии, использующие ионоселективный (ISE) или газоселективный электрод (GSE);

^б Согласно электрохимическим методам, свободный аммоний = NH₃; общий аммоний = NH₃ + NH₄⁺;

^в Согласно колориметрическому методу, общий аммоний = общее количество аммонийного азота: сумма концентраций монохлорамина (NH₂Cl) и свободного аммония (NH₃ + NH₄⁺);

^г Согласно колориметрическому методу, свободный аммоний = NH₃ + NH₄⁺ (сумма аммиака и аммония).

¹⁴Поскольку прибор был подключен к обеим технологическим линиям и измерял образец из каждой линии попеременно, задержка могла увеличиться, отражая переключение подачи образца после каждого теста (дополнительные 4,5 минут между анализами образца из одной и той же линии).

**ПРАКТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ.
ПРИМЕР № 2 (КОНТРОЛЬ ПО АММОНИУ)**

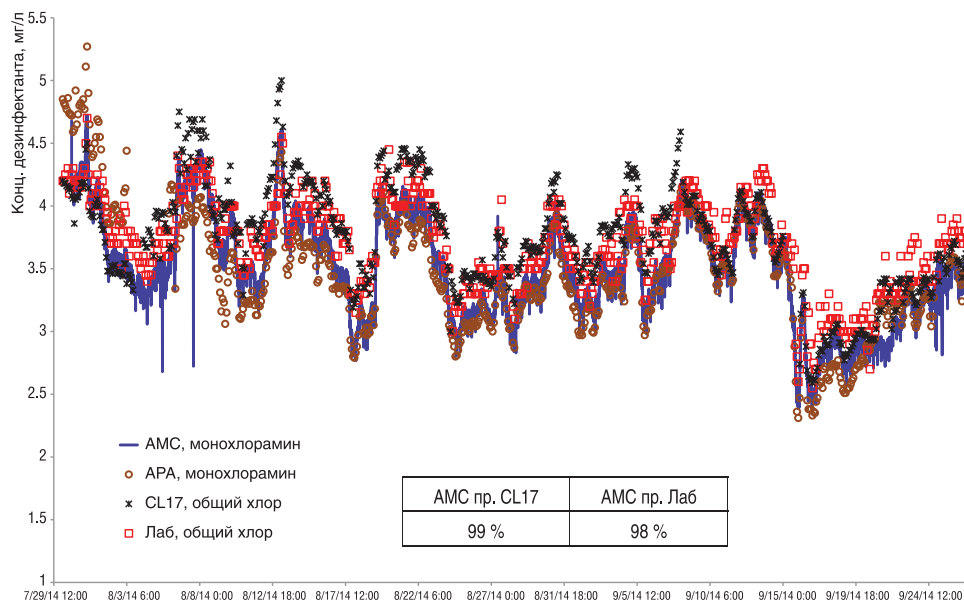
Второе практическое исследование, подобное описанному выше, проводилось в течение нескольких месяцев в 2014–2015 гг. на предприятии мощностью 5,7 млн м³/сут. (производящем в среднем 3,8 млн м³/сут.), которое использует комбинацию известкования воды с традиционной водоподготовкой в двухступенчатом процессе. Озон применяется на стадии предокисления для лучшего удаления органических веществ, чтобы сократить потенциальное образование ППД и улучшить контроль органолептических свойств. Вода на выходе со станции проходит хлораммонизацию перед поступлением в водопровод.

Предприятие внедрило процедуры контроля хлораммонизации, требующие мониторинга основных параметров процесса. Помимо онлайн-мониторинга, для верификации отбираются разовые пробы, которые в некоторых случаях используются также для предоставления нормативной отчетности.

Новый анализатор аммония и монохлорамина Nach 5500sc AMC был установлен летом 2014 г. рядом с существующими онлайн-

анализаторами, измеряющими параметры воды перед выходом в водопроводную сеть. В одном и том же месте отбора проб измерялись общий хлор, монохлорамин, общий аммоний и свободный аммоний. Исследование позволило сопоставить результаты на основе данных от нескольких анализаторов, использующих разные технологии, а также результаты лабораторных тестов на общий хлор, общий аммоний и свободный аммоний. Другие онлайн анализаторы, использованные в данном исследовании, включали анализатор общего хлора Nach CL17, анализатор аммония и монохлорамина Nach APA6000, а также потенциометрический ионоселективный (ISE) анализатор аммония «Прибор X» (название условное). Лабораторные методы и приборы для верификации включали амперометрический титратор Nach Model 19300 (общий хлор), спектрофотометр Nach DR 2800 (общий аммоний, метод TNT830) и датчик аммония Thermo-Orion GSE¹⁵ (общий и свободный аммоний). Исследование длилось несколько месяцев в течение лета и осени 2014 г. Для сравнения были выбраны анализы на монохлорамин и общий хлор (рис. 7) и свободный аммоний (рис. 8).

**Рис. 7.
СРАВНЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ
АНАЛИЗОВ НА ОБЩИЙ
ХЛОР И МОНОХЛОРАМИН,
ПРОВЕДЕННЫХ
ПРИ ПОМОЩИ
АВТОМАТИЧЕСКОГО
И ЛАБОРАТОРНОГО
ОБОРУДОВАНИЯ
(В ЛАБОРАТОРИИ
ИСПОЛЬЗОВАЛСЯ
АМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ
ТИТРАТОР)**



¹⁵Здесь и далее GSE (газоселективный электрод).

Измерение концентрации целевого дезинфектанта важно как для улучшения контроля процесса (монохлорамин), так и для нормативной отчетности (общий хлор). Хорошая корреляция между монохлорамином (показания анализатора АМС) и данными анализа общего хлора (рис. 7) говорит о том, что хлораммонизация находится под общим контролем.

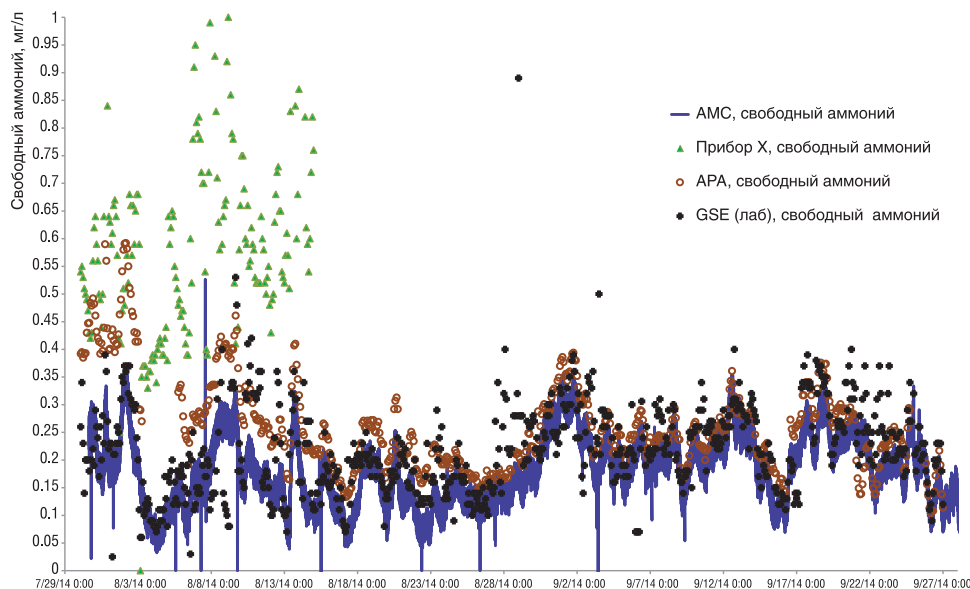
Новый анализатор Nach 5500sc АМС использует два колориметра для осуществления прямых параллельных измерений монохлорамина и общего аммония одновременно, каждые 4,5 мин, что более чем в два раза чаще, чем анализатор АРА6000. Большая частота измерений обеспечивает более качественные данные для улучшения контроля процесса. При этом три основных параметра – монохлорамин, общий аммоний и свободный аммоний – обновляются и показываются одновременно. В дополнение, прибор АМС вычисляет и показывает соотношение хлор/азот для быстрой оценки контроля хлораммонизации. С точки зрения точности, прямой колориметрический метод, применяемый анализаторами Nach, традиционно показывает лучшие результаты, нежели методы непрерывного

измерения, основанные на электрохимии (амперометрический, потенциометрический) и/или ионо- и газоселективные технологии¹⁶.

Самый важный параметр для контроля хлораммонизации – свободный аммоний. В идеале система водоподготовки должна поддерживать свободный аммоний на уровне 0,01–0,1 мг/л. Поддержание параметра в столь жестком диапазоне практически невозможно только при измерениях на основе анализа разовых проб. Во время теста единственным значимым сравнением концентрации свободного аммония было сопоставление показаний нового анализатора АМС с датчиком GSE. Такое сравнение оказалось сложновыполнимым из-за слишком низких абсолютных значений параметра. Критерий сравнения был разработан на основе характеристики погрешности 5500sc АМС (большее из: $\pm 5\%$ или 0,01 мг/л) и наблюдаемой воспроизводимости измерений GSE (для данного прибора характеристика погрешности не была найдена). Граница сравнения была установлена на уровне значения 0,04 мг/л, отражающего суммарную точность для обоих инструментов (определено спецификацией для АМС и вычислено для GSE).

Рис. 8.

СРАВНЕНИЕ ПОКАЗАНИЙ ТРЕХ ОНЛАЙН-АНАЛИЗАТОРОВ И ЛАБОРАТОРНЫХ ДАННЫХ ПО КОНЦЕНТРАЦИИ АММОНИЯ



¹⁶Электрохимические датчики используют расходимые электроды и потому требуют регулярной калибровки для обеспечения точности измерений.

График на рис. 8 показывает, что результаты датчика GSE, в общем, соответствовали результатам Hach 5500sc AMC и АРА6000, чего нельзя сказать о потенциометрическом датчике аммония (ISE) «Прибор X».

Коэффициент корреляции результатов измерений свободного аммония анализатором Hach 5500sc AMC и датчиком GSE составил 41 %. Принимая во внимание, что точность датчиков GSE сильно зависит от калибровки и подвержена влиянию внешних факторов, можно заключить, что есть общий тренд между сравниваемыми технологиями (с отклонением, показывающим положительное смещение для датчика GSE). В то же время, датчик аммония на основе технологии ISE (потенциометрический «Прибор X»), для которого было заявлено измерение свободного и общего аммония, совершенно не оправдал ожиданий пользователя и не был включен в количественное сравнение из-за полностью ошибочных показаний (рис. 8).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

В заключение, рассмотрев только небольшую, но очень важную часть процесса получения безопасной для использования человеком воды, необходимо отметить следующее:

Технологии подготовки и дезинфекции воды становятся все более сложными. Это позволяет добиваться более высокого качества воды, и, вместе с тем, постоянно повышает требования к подходам и принципам контроля.

Онлайн-анализаторы должны рассматриваться не только как приборы мониторинга, но также как основа оптимальной реализации технологических процессов водоподготовки и, в частности, хлорирования и хлораммонизации питьевой воды.

Наиболее точный и надежный контроль хлораммонизации обеспечивается мониторингом концентраций целевого дезинфектанта (монохлорамин) и аммония (общего и свободного) с непосредственным измерением ключевых параметров колориметрическим методом, что наглядно показано на примере прибора Hach 5500sc AMC.

Автоматический анализатор аммония и монохлорамина Hach AMC, работа которого основана на колориметрическом способе измерения, предоставляет точную информацию в режиме онлайн, что помогает обеспечить наиболее полный и надежный контроль процессов хлораммонизации питьевой воды.

Всесторонний и надежный мониторинг хлораммонизации в процессе водоподготовки помогает лучше контролировать качество воды и избежать неприятных последствий в водопроводной сети. ●

РЕШЕНИЯ ДЛЯ САМЫХ СЛОЖНЫХ ЗАДАЧ В СФЕРЕ АНАЛИЗА ВОДЫ

Посетите наш сайт, чтобы узнать больше о нашей продукции и решениях

www.ru.hach.com



Be Right™