

НЕДОСТАТКИ ГИПОХЛОРИТА ФАТАЛЬНО НЕИСПРАВИМЫ

А.Б. Кожевников, канд. техн. наук, генеральный директор ФСП «КРАВТ» (г. Калуга)
О.П. Петросян, канд. физ.-матем. наук, доцент КФ МГТУ им. Н.Э. Баумана (г. Калуга)
А.А. Баранов, зам. генерального директора ФСП «КРАВТ» (г. Калуга)

Развернутая на страницах прессы и тематических конференциях жаркая дискуссия вокруг хлора и гипохлорита натрия наши оппоненты стараются направить в русло «*что лучше с точки зрения производителя* питьевой воды: хлор или гипохлорит?», *забывая о качестве питьевой воды в кране потребителя - гражданина России*, ради которого они и работают и который обеспечивает их заработной платой, отчисляет иные платежи в надежде на то, что он получит качественную питьевую воду. А наша позиция гораздо проще: мы не против гипохлорита и тем более не против хлора, так как производим и готовы поставлять собственное оборудование для дозирования и того, и другого хлорреагента. Если посмотреть на схемы, представленные в сайте www.kravt.ru, то не трудно заметить идентичность оборудования для автоматического дозирования и хлора, и гипохлорита.

Нас интересует иное – истина, а именно: достоинства и недостатки хлора и гипохлорита как дезинфектантов и рациональное использование их в технологиях водоподготовки [1,2]. Перефразируя известного литературного героя в данной ситуации можно сказать: «Вы наши друзья, но истина дороже». Считаю необходимым в процессе дискуссии не забывать уже известные научные факты, ссылаясь на которые можно обеспечить объективность.

Прежде всего, в очередной раз подчеркнем, что без хлора или без гипохлорита ну никак нельзя, если вода распределяется потребителям через водопроводную сеть, так как только хлор (а он содержится и в гипохлорите) обладает эффектом последействия или пролонгированного действия, благодаря которому гарантируется бактериологическая безопасность воды в любой точке распределительной сети вплоть до крана каждого потребителя. Что поделаешь, так свыше устроена жизнь. И если кому-то не нравится хлор, жаль, но это его проблемы. ***Без хлорирования нельзя, если есть водопроводная сеть!*** Надеемся, что это понятно.

Итак, чистую воду (и артезианскую тоже) надо хлорировать, прежде чем направлять ее в водопроводную сеть (для справки: в России более 50 тысяч водопроводных сетей). Чтобы уяснить чем хлорировать в каждом конкретном случае, давайте проанализируем диаграмму, представленную на рис.1, которая показывает состояние системы вода-хлор в зависимости от значения водородного показателя воды рН независимо от того, как туда попал хлор: в виде чистого хлора или гипохлорита [3,4].

Общеизвестно, что качество обеззараживания воды хлорсодержащими реагентами зависит от значения водородного показателя рН, так как именно значение рН воды определяет формы соединений хлора в воде и их активность. И эта диаграмма весьма точно демонстрирует проявление таких качеств хлором (рис. 1).

При низких значениях рН (от 0 до 3) преобладают молекулярный хлор Cl_2 и в верхней половине этого диапазона начинает образовываться, хлорноватистая кислота $HClO$, возрастая количественно так, что уже в диапазоне значений рН от 3 до 6 в воде присутствует только хлорноватистая кислота $HClO$. А далее (рН>6) хлорноватистая кислота распадается на ионы H^+ и ClO^- , а при рН>9 $HClO$ переходит полностью в гипохлорит-ион ClO^- .

Таким образом из диаграммы на рис. 1 следует, что в зависимости от значения рН воды существуют зоны стабильности хлорреагентов в воде: зона Cl_2 , зона $HClO$, зона ClO^- (зона гипохлорита), в которых не проявляется их активность, и зоны нестабильности: зона $Cl_2 - HClO$ (рН=1,5-3,5), зона $HClO - ClO^-$ (рН=6-9). Так как рН воды поверхностных источников составляет 6,5-8,5, то вторая зона нестабильности должна быть предметом нашего внимания, так как именно в этой зоне проявляется высокая бактерицидная активность, причем ***наивысшая бактерицидная активность соединений хлора проявляется в диапазоне рН от 7,0 до 7,5, где концентрации гипохлорит-ионов и хлорноватистой кислоты сопоставимы.***

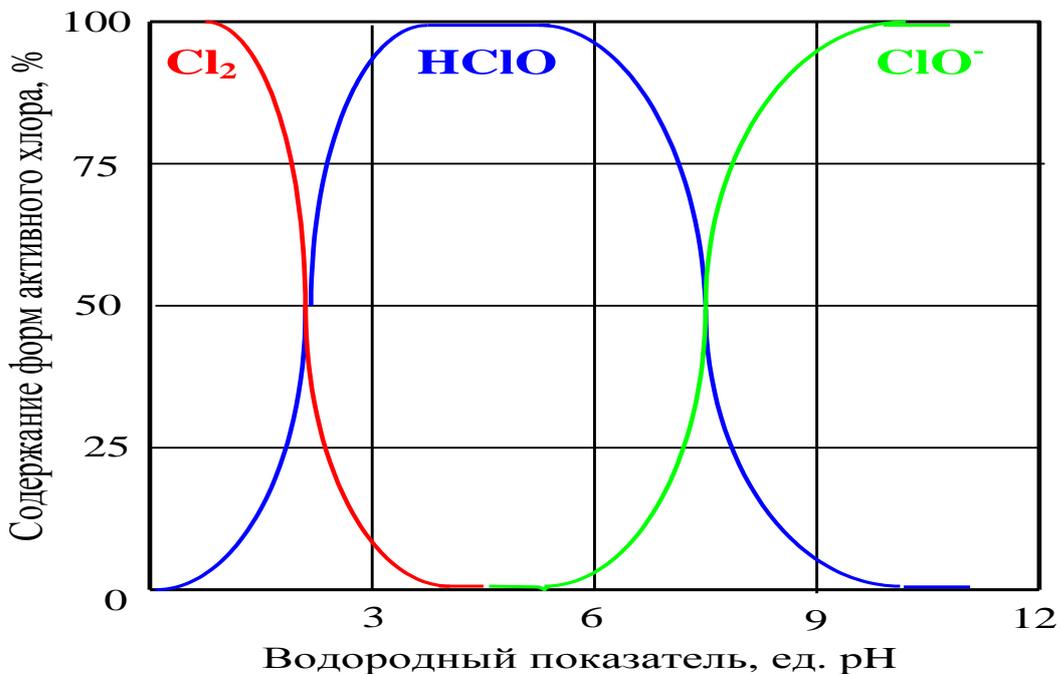


Рис. 1. Соотношение содержания форм соединений хлора в воде в зависимости от значения pH

Объясняется данный факт тем, что указанные соединения, являясь сопряженными кислотой и основанием ($HClO + H_2O \rightarrow H_3O^+ + ClO^-$; $ClO^- + H_2O \rightarrow HClO + OH^-$), образуют в указанном диапазоне значений pH метастабильную систему, способную генерировать ряд соединений и частиц, обладающих гораздо большим антимикробным действием, нежели хлорноватистая кислота: 1O_2 - синглетный молекулярный кислород; ClO^\bullet - гипохлорит-радикал; Cl^\bullet - хлор-радикал (атомарный хлор); O^\bullet — атомарный кислород; OH^\bullet — радикал гидроксида. Катализаторами реакций с участием хлоркислородных соединений являются ионы H^+ и OH^- , существующие в воде также приблизительно в равном количестве при значениях pH, близких к нейтральному, равному 7-7,5 [5].

А теперь вернемся к вопросу: хлор или гипохлорит?

1. Известно, что низкоконцентрированный гипохлорит натрия, производимый непосредственно на объекте, и концентрированный гипохлорит натрия, производимый самостоятельным предприятием химического профиля, представляют собой водный раствор хлора и щелочи ($NaOH$) со значением pH таких растворов более 9 и более 12 соответственно, что объясняется неизбежным присутствием в каждом из этих растворов щелочи в меньшем или большем количестве. Это значит, что согласно диаграммы рис.1, гипохлорит имеет место быть только в зоне значений pH свыше 9 единиц. А эта зона есть зона стабильности, а не бактерицидной активности соединений хлора. **И это фатально неустранимо**, так как если убрать из гипохлорита излишнюю щелочь, чтобы соответствовать зоне наивысшей бактерицидной активности, то это уже будет не гипохлорит, а раствор хлора в очищенной природной воде, который называется хлорной водой.

2. Как хлор, так и гипохлорит производятся по одной и той же технологии, основу которой составляет электролиз поваренной соли ($NaCl$). Эта технология хорошо отработана, так как достаточно давно используется для промышленного производства каустической соды ($NaOH$). Причем чистый хлор, а также водород, являются побочными продуктами этого производства. А так как их появление неизбежно в этом производстве, то технология их доведения до товара также давно и детально отработана.

Для того, чтобы на основе этой технологии получать гипохлорит натрия ($NaClO$), достаточно в электролизере убрать диафрагму, разделяющую анод и катод. При этом конечным продуктом будут: гипохлорит натрия, водород и в меньшем количестве – хлор, так как происходит его непрерывное испарение из раствора гипохлорита. Причем в таких действующих технологиях водород и хлор выбрасываются в атмосферу (рис.2), а гипохлорит содержит лишь 0,6% хлора[6,7].

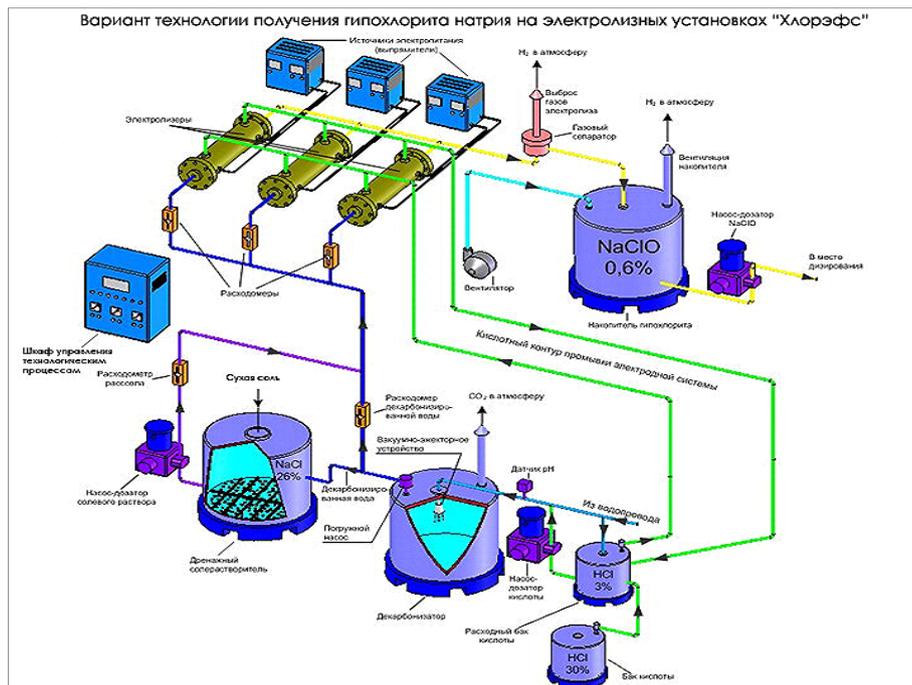


Рис.2. Установка «Хлорэфс» производства НПП «ЭКОФЭС»

3. Чистый хлор как побочный продукт производства каустической соды стоит 12 рублей за 1 кг. А сколько стоит гипохлорит, эквивалентный 1 кг чистого хлора? Определим его себестоимость по укрупненным затратам на его производство, рассчитанным на основе опубликованных данных, взяв за основу установку «Хлорэфс»:

- | | |
|-----------------------------|-------------|
| 1. Эл. энергия | - 15 руб. |
| 2. Амортизация оборудования | - 12 руб. |
| 3. Соль | - 20 руб. |
| 4. Вода | - 2 руб. |
| 5. Реагенты | - 20,5 руб. |
| 6. Заработная плата | - 2,5 руб. |

Итого (себестоимость гипохлорита) - 72 руб. на 1 кг экв. хлора.

И это только себестоимость, а не отпускная цена. К сожалению, получилось намного дороже чистого хлора. Извините, оппоненты, мы пользовались вашими данными [6,7]. Может мы где-то ошиблись. Согласны пересмотреть эти цифры, если нарушили объективность. Но этого следовало ожидать. Если при производстве каустической соды кроме нее поступают в продажу водород и чистый хлор (на 1кг соды приходится 0,89 кг хлора и 0,03 кг водорода), то производственные затраты на этом предприятии покрываются продажей трех вышеназванных продуктов. А чем должны покрываться затраты небольшого по объему производства заводика «Хлорэфс», работающего на водоканале? Только тарифом на питьевую воду, так как кроме гипохлорита, идущего на обеззараживание воды на этом водоканале, никаких дополнительных или побочных продуктов этот заводик не производит. А мог бы производить, если бы его создатели не убрали диафрагму из электролизера! Тогда бы появились и сода, и водород от продажи, которых, согласно действующим ценам, можно было бы получить доход

в 59 рублей на каждый килограмм полученного хлора и практически полностью компенсировать затраты. Но, увы, в страхе перед хлором создатели производства низкоконцентрированного гипохлорита напрочь забыли про экономику.

Вывод: *с переходом на гипохлорит должен прилично возрасти тариф на питьевую воду*, иначе Водоканал может стать банкротом. А гражданину России это надо? Можно было бы с этим и согласиться, если бы качество питьевой воды стало бы хоть чуть-чуть выше. Но увы, эта сторона вопроса не выдерживает никакой критики.

4. Если в чистую воду вводится чистый газообразный хлор, то ничего более не вводится, т.е. введение хлора не влияет на качественные показатели воды и если его полностью израсходовать на обеззараживание (а это можно обеспечить точной дозировкой в автоматическом режиме), то качество воды останется прежним.

Если в чистую воду вводится гипохлорит, то это значит, что вводятся не только компоненты, определяющие его химическую формулу $NaClO$, но и иные составляющие, необходимые для его приготовления. Их можно определить, например, проанализировав технологический процесс приготовления низкоконцентрированного гипохлорита на современной установке «Хлорэфс» [6,7], схема которой представлена на рис.2.

Установка "Хлорэфс" включает следующие технологические узлы: солерастворитель; декарбонизатор; электролизеры; резервуары для хранения приготовленного гипохлорита натрия; кислотное хозяйство для промывки электродной системы и декарбонизации воды. Из этой технологии следует, что в воду дополнительно вводятся не улучшающие ее качество химические компоненты, являющиеся примесями используемой соли и реагентов, а также продукты их взаимодействия. И сколько же вводится в чистую воду этого неконтролируемого по составу балласта?

Так как произведенный на минипредприятии «Хлорэфс» гипохлорит содержит лишь 0,6% хлора (а остальное и есть балласт) то нетрудно подсчитать, что введение в чистую воду 10 кг чистого хлора, например в час (одна пятая объема баллона для хлора), что реально для многих станций водоподготовки и соответствует производительности установки «Хлорэфс», равнозначно введению в ту же чистую воду 1667 литров гипохлорита в час (!!!!), в котором 1656 литров этого балласта (!!!!). Если читателя эти цифры не впечатлили, то предлагаю оценить суточное производство: 41 тысяча 675 литров гипохлорита в сутки (!!!!) вместо 240 кг хлора (четвертая часть контейнера). Есть ли здравый смысл в таком предприятии, КПД которого ниже даже паровоза? Напомним, что КПД паровоза порядка 9% в то время как КПД этого «чудо-предприятия» всего лишь 0,6%. Но даже забыв о здравом смысле, можно констатировать: *гипохлорит снижает качество питьевой воды*.

5. А теперь самое главное. Гипохлорит – это раствор хлора в воде при $pH > 9$ (см. рис.1), т.е. гипохлорит имеет щелочной характер, так как его наличие в воде неизбежно связано с наличием в воде щелочи $NaOH$ и его ввод в обрабатываемую воду приводит, с одной стороны, к повышению уровня pH , хотя и незначительному, а с другой – нарушается химическое равновесие в питьевой воде (изменение pH и концентраций компонентов), а на процесс его восстановления с учетом внесенных изменений затрачивается от нескольких часов до нескольких десятков часов, поскольку в таких системах (сверхразбавленные растворы) скорость процессов в большей степени определяется принципом Ле Шателье [8]. Согласно этому принципу, «система, находящаяся в состоянии устойчивого химического равновесия, при внешнем воздействии (изменении температуры, давления, концентрации реагирующих веществ и т.д.) стремится вернуться в состояние равновесия, компенсируя эффект воздействия» [8], т.е. гипохлоритные ионы все это время будут медлить переходить в активную форму, что весьма негативно должно сказаться на обеззараживании воды.

А что же с хлором? При обеззараживании воды хлором, растворяясь в воде, хлор не влияет на pH воды, т.е. ни коим образом не дестабилизирует систему с точки зрения ее химического равновесия, а значит, и бактерицидной активности.

По всей вероятности именно этим объясняются худшая бактерицидная активность обеззараживающего раствора на базе гипохлорита, доказанная проведенными научными и экспериментальными исследованиями: гипохлорит замедляет процесс обеззараживания, неэффективен против цист и споровых форм микроорганизмов, не в состоянии обеспечить удаление биопленок с поверхности трубопроводов, которые благоприятны для развития микроорганизмов и вторичного загрязнения воды, значительно увеличивает вероятность образования тригалометанов (ТГМ), что ухудшает качество воды, и процесс образования ТГМ растягивается во времени до нескольких часов.

Вывод здесь весьма однозначен: *гипохлорит имеет худшую бактерицидную активность*.

Авторы «Хлорэфа» говоря, что они внедряют безопасную технологию, тем не менее, получили разрешение на применение Ростехнадзора (РС 00-29825 от 07.06.2008). А мы добавим, что с гипохлоритом соседствует опасность для обслуживающего персонала. Рассматривая схему работы электролизера, производящего низкоконцентрированный раствор гипохлорита натрия из раствора поваренной соли в проточном электрохимическом реакторе, следует отметить, что в емкости с готовым раствором гипохлорита образуется не чистый водород, а взрывоопасная смесь, состоящая из водорода, кислорода и хлора. Только вентиляция взрывоопасных электролизных газов (см. рис.2) приводит к неконтрольному рассеиванию в атмосфере хлора, что недопустимо и поэтому применение на объекте электролизеров должно предусматривать устройства нейтрализации выбросов хлора. Более того, потенциальной опасностью гипохлорита является его полная несовместимость с кислотами. Поэтому наиболее крупные аварии случаются при смешивании гипохлорита с кислотами, что приводит к выбросу газообразного облака хлора при этом следует учесть, что выделяется в таких случаях влажный хлор, который при проникновении в легкие не вызывает болевых ощущений, поэтому наиболее опасен и приводит к большим жертвам (а в установке «Хлорэфс» одним из основных реагентов является соляная кислота). С другой стороны, имеют место постоянные газовыделения в ходе естественного разложения гипохлорита. Поэтому в случаях, когда гипохлорит оказывался между двумя закрытыми запорными устройствами, наблюдались взрывы шаровых клапанов, фильтров, и других устройств. Причем в составе выделяемых газов опять содержится хлор, поэтому помещения насосных, туннелей, фильтровальных установок и других аналогичных пространств потребовалось оснастить системами очистки воздуха, причем такими, которые также обеспечивают нейтрализацию выделяющегося хлора. Возникают проблемы и с подбором оборудования, и с его эксплуатацией в среде растворов гипохлорита, обладающих очень высокой коррозионной активностью. При использовании вместо газообразного хлора гипохлорита натрия в процессе ввода этого реактива в систему трубопроводов для его разбавления там образуется осадок, состоящий из гидроксида магния и диоксида кремния, забивающий водные каналы, поэтому требуются дополнительные мероприятия и по предотвращению кальцинации арматуры, особенно точек ввода – инжекторов и диффузоров.

Из сказанного выше следует, что применение раствора гипохлорита вне зависимости от способа его получения (промышленный или на локальных установках) в сравнении с хлором не только не снижает опасность происшествий и аварий на производственных объектах водоподготовки, но и способствует интенсивному разрушающему воздействию на технологическое оборудование, способствуя досрочному выходу его из строя. Вывод: *гипохлорит не менее опасен*, чем хлор.

«Но хлор же очень-очень опасен, его в Первой мировой войне применяли как отравляющее вещество, а значит будет страдать и персонал, обслуживающий хлорное хозяйство» - такую фразу непременно выскажут сторонники гипохлорита. А гражданин РФ (потребитель питьевой воды) на это ответит: «мне нужна качественная питьевая вода, а защита персонала – проблема водоканалов, соблюдайте требования ПБО9-594-03 «Правила безопасности при производстве, хранении, транспортировании и применении хлора» и все будет в порядке». А эрудит добавит: «наденьте персоналу, в крайнем случае, противогаз, так как благодаря его изобретению хлор никогда больше не применялся в войнах в качестве боевого отравляющего вещества».

А к вопросу опасности гипохлорита своевременным является решение, вынесенное на совещании Ростехнадзора по теме: «Состояние и перспективы развития хлориспользующих объектов систем водоподготовки ЖКХ» в апреле 2008 года, в котором отмечалось, что объекты, на которых применяются привозные или произведенные на месте гипохлорит натрия, двуокись хлора и озон, являются опасными и к ним применяются требования Федерального закона № 116-ФЗ «О промышленной безопасности опасных производственных объектов». Это получило свое отражение в редакции этого закона №313-ФЗ от 30.12.2008 года.

Так в чем же собственно достоинства гипохлорита? Пока таковых не обнаружено. Может что-то подскажут или докажут оппоненты?

И в заключение хочется поделиться своими научно обоснованными выводами о месте хлора на планете Земля.

Общеизвестно, что человек на 80 процентов состоит из воды. А в свете вышерассмотренных вопросов уместно спросить, а каково значение рН этой воды? И здесь открываются очень интересные факты. Так, согласно БСЭ [8], «в норме рН крови человека поддерживается в пределах 7,35—7,47, несмотря на поступление в кровь кислых и основных продуктов обмена веществ. Постоянство рН внутренней среды организма — необходимое условие нормального течения жизненных процессов. Значения рН крови, выходящие за указанные пределы, свидетельствуют о существенных нарушениях

в организме, а значения ниже 6,8 и выше 7,8 несовместимы с жизнью». Более того, «рН большинства тканевых жидкостей организма поддерживается на уровне 7,1—7,4». Оба этих диапазона гарантированно входят в центральную (самую антибактерицидную) часть метастабильной зоны (см. рис.1). Эти факты провоцируют вполне целенаправленные дальнейшие рассуждения.

Если мы с пищей употребляем поваренную соль ($NaCl$), то последняя, попадая в организм человека, взаимодействует с находящейся там водой (H_2O), образуя чистый хлор, а именно:



А теперь смотрим на диаграмму рис.1. Так как вода в организме человека имеет рН=7,1-7,47, то появившийся хлор попадает в метастабильную зону и придает раствору наивысшую антибактерицидную активность. Отсюда следует, что хлор защищает наш организм (с уверенностью можно сказать: и другие организмы) от разрушающего воздействия микроорганизмов. Теперь становится понятна фраза в БСЭ: «Суточная потребность взрослого человека в хлоре (2-4 г) покрывается за счет пищевых продуктов». Именно «**суточная потребность**», так как хлор расходуется на уничтожение опасных для человека микроорганизмов и, соответственно, должен восполняться.

Закрепить эти выводы можно ссылкой на последние результаты исследований в этой области. Исследованиями последних десятилетий установлено, что все высшие многоклеточные организмы, включая человека, синтезируют в особых клеточных структурах (микросомы гепатоцитов, эндоплазматический ретикулум фагоцитов) хлорноватистую кислоту и высокоактивные метастабильные хлоркислородные и гидропероксидные соединения (метастабильную смесь оксидантов) для борьбы с микроорганизмами и чужеродными субстанциями [1,3,9]. **Этот механизм антибактериальной защиты, созданный Природой, функционирует во внутренней среде организма животных и человека на протяжении миллионов лет без каких-либо сбоев** [10].

Наши рассуждения и наши выводы настолько прозрачны и настолько очевидны, что не должны вызывать ни у кого, даже у оппонентов, никаких противоречивых ассоциаций. Конечно, хотелось вместе с ними более подробно остановиться на некоторых вопросах, но издательские рамки ограничивают эти желания, но не запрещают нам углубить наши познания в этой области и поделиться ими в следующих публикациях.

Литература

1. Кожевников А.Б., Петросян О.П. Для тех, кому не нравится хлор // «СтройПРОФИль», 2004, №4/1.
2. Кожевников А.Б., Петросян О.П. Хлорирование – микробиологическая и техническая безопасность водоподготовки // Материалы XII Международной научно-практической конференции «Проблемы управления качеством городской среды». Водная безопасность поселений России, г.Москва, 2008г.
3. Бахир В.М. К проблеме поиска путей промышленной и экологической безопасности объектов водоподготовки и водоотведения ЖКХ// Водоснабжение и канализация. № 1, 2009г.
4. Краснобородько И.Г. Деструктивная очистка сточных вод от красителей. Л.: Химия, 1988. 193 с.
5. Арчаков А.И., Карузина И.И. Окисление чужеродных соединений и проблемы токсикологии, Вестник АМН СССР. 1998. № 1. С. 14–28
6. Фесенко Л.Н., Скрыбин А.Ю., Игнатенко С.И. Внедрение экологически безопасных технологий обеззараживания питьевой воды в г. Ростове-на-Дону // Материалы V международной научно-практической конференции «ТЕХНОВОД-2009. Технологии очистки воды», г.Кисловодск, 2009 г.
7. Методические рекомендации по расчету и проектированию электролитических установок «Хлорэфс» для получения низкоконцентрированного раствора гипохлорита натрия: учеб. пособие/ Л.Н. Фесенко [и др.]; Юж.-Рос. гос. Техн. Ун-т. - Новочеркасск: ЮРГТУ (НПИ), 2009. – 99с.
8. Ле Шателье - Брауна принцип — Большая Советская Энциклопедия. Третье издание 1970–1977 гг
9. Лопаткин Н.А., Лопухин Ю.М. Эфферентные методы в медицине (теоретические и экспериментальные аспекты экстракорпоральных методов лечения). М.: Медицина, 1989.
- 10 В.М.Бахир, Леонов Б.И., С.А.Паничева, В.И.Прилуцкий, Н.Ю.Шомовская. Химический состав и функциональные свойства хлорсодержащих дезинфицирующих растворов // “Вестник новых медицинских технологий”, №4, 2003.