

ХЛОР ИЛИ ГИПОХЛОРИТ: РЕШАЕТ ГРАЖДАНИН РФ



Петросян О.П.

Кожевников А.Б.,
канд. техн. наук, генеральный директор ФСП «КРАВТ» (г. Калуга)

Петросян О.П.,
канд. физ.-матем. наук, доцент КФ МГТУ им. Н.Э. Баумана (г. Калуга)

Баранов А.А.,
зам. генерального директора ФСП «КРАВТ» (г. Калуга)



Дискуссионная волна «хлор или гипохлорит?», прокатившаяся по страницам специализированных журналов [1,2,3,4,5,6] и иных изданий [7], в докладах научных конференций и совещаний [8,9,10] позволила выявить не только мнения наших сторонников и оппонентов, вскрыв причины непримиримой позиции некоторых из них, но и научно обоснованно «подвести итог вышеизложенному» благодаря разностороннему освещению и достаточно объемлющему анализу этой дилеммы. Но наши оппоненты старались направить ее 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, отчисляя иные платежи в надежде на то, что он все-таки получит качественную питьевую воду. Поэтому в процессе подведения итогов дискуссии считаем необходимым не забывать главное действующее лицо, назовем его «Гражданин РФ».

Прежде всего следует объяснить Гражданину РФ, что без хлора или без гипохлорита 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 из граждан РФ не нравится хлор, жаль, но это его проблемы. **Без хлорирования нельзя, если есть водопроводная сеть!** Уверены, вменяемому Гражданину РФ 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 pH [1].

Общеизвестно, что качество обеззараживания воды хлорсодержащими реагентами зависит от значения водородного показателя pH, так как именно значение pH воды определяет формы соединений хлора в воде и их активность (рис. 1).

При низких значениях pH (от 0 до 3) преобладают молекулярный хлор Cl_2 и в верхней половине этого диапазона начинает образовываться хлорноватистая кислота HClO , возрастающая количественно так, что уже в диапазоне значений pH от 3 до 6 в воде при-



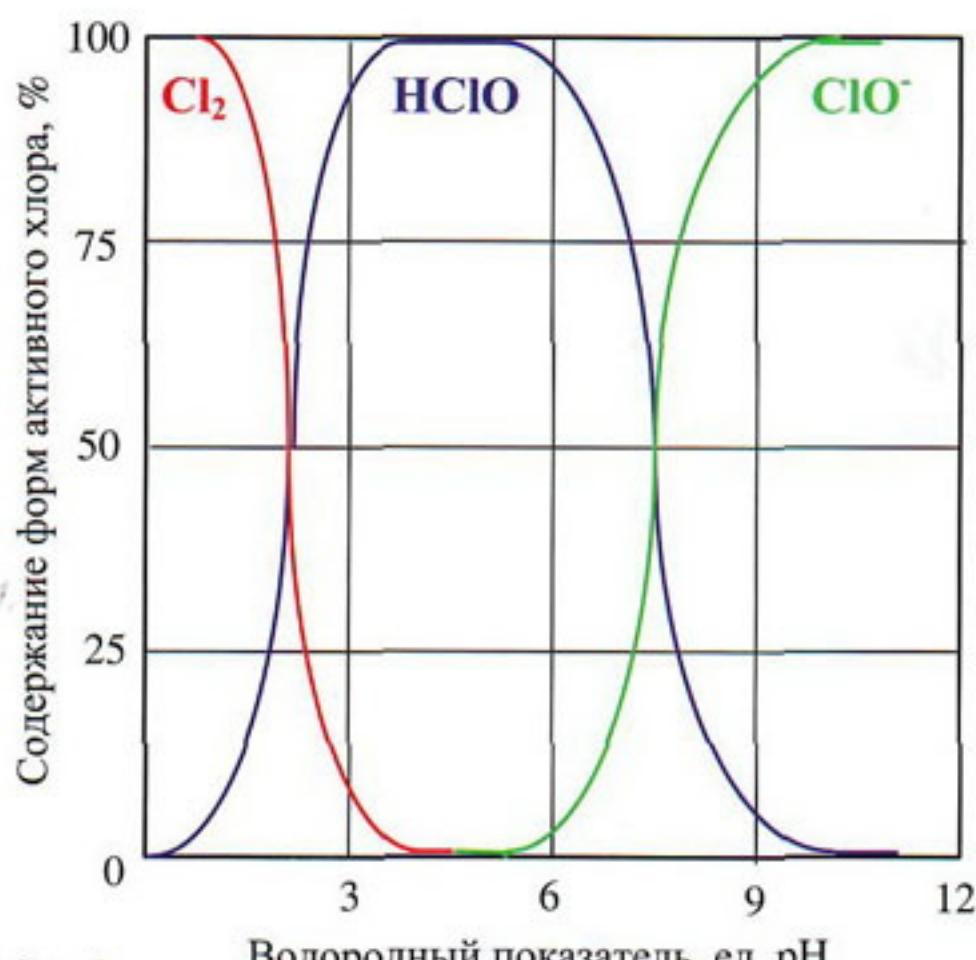


Рис. 1 Соотношение содержания форм соединений хлора в воде в зависимости от значения pH

существует только хлорноватистая кислота HClO. А далее ($\text{pH} > 6$) хлорноватистая кислота распадается на ионы H^+ и ClO^- , а при $\text{pH} > 9$ HClO переходит полностью в гипохлорит-ион ClO^- , и это область существования гипохлорита, так как гипохлорит есть раствор хлора в щелочной среде (поэтому ClO^- называют гипохлорит-ионом).

Таким образом из диаграммы на рис. 1 следует, что в зависимости от значения pH воды существуют зоны стабильности хлорреагентов в воде: зона Cl₂, зона HClO, зона ClO⁻ (зона гипохлорита), в которых не проявляется их активность, и зоны нестабильности: зона Cl₂ — HClO ($\text{pH}=1,5\text{--}3,5$), зона HClO — ClO⁻ ($\text{pH}=6\text{--}9$ — зона хлорной воды, т. е. зона раствора хлора в воде). Так как pH 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 pH от 7,0 до 7,5, где концентрации ионов ClO⁻ и хлорноватистой кислоты HClO сопоставимы**.

Объясняется данный факт тем, что указанные соединения, являясь сопряженными кислотой и основанием ($\text{HClO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{ClO}^-$; $\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HClO} + \text{OH}^-$),

образуют в указанном диапазоне значений pH метастабильную систему, способную генерировать ряд соединений и частиц, обладающих гораздо большим антимикробным действием, нежели хлорноватистая кислота: ${}^1\text{O}_2$ — синглетный молекулярный кислород; ClO[•] — гипохлорит-радикал; Cl[•] — хлор-радикал (атомарный хлор); O[•] — атомарный кислород; OH[•] — 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 [1], равному 7–7,5.

А теперь вернемся к вопросу: хлор или гипохлорит?

Схема введения чистого хлора в обеззараживаемую воду представлена на рис. 2. Часть потока чистой воды из водовода 1 с помощью отвода подается на эжектор 3, проходя который благодаря эжекционному эффекту в поток всасывается чистый газообразный хлор из хлоропровода 2. Далее образовавшаяся так называемая **хлорная вода** вводится либо обратно в водовод 1 с помощью насоса 6, либо в резервуар чистой воды 5, куда поступает и вода из водовода 1. Таким образом, в воду вводится только чистый хлор и более ничего не вводится, т. е. технология введения хлора не влияет на качественные показатели именно той воды, которую необходимо обеззараживать, и если его полностью израсходовать на обеззараживание (а это можно обеспечить точной дозировкой в автоматическом режиме), то качество воды останется прежним.

А теперь очередь гипохлорита. На всякий случай отметим, что гипохлорит — это раствор хлора в щелочи NaOH , т. е. на рис. 1 его зона — область $\text{pH} > 9$. Если в чистую воду вводится гипохлорит, то это значит, что вводятся не только компоненты, определяющие его химическую формулу NaClO и щелочь NaOH , но и иные составляющие, необходимые для его приготовления. Их можно определить, например, проанализировав технологический процесс приготовления низконконцентрированного гипохлорита на современной установке «Хлорэфс» [7,10], схема которой представлена на рис. 3.

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

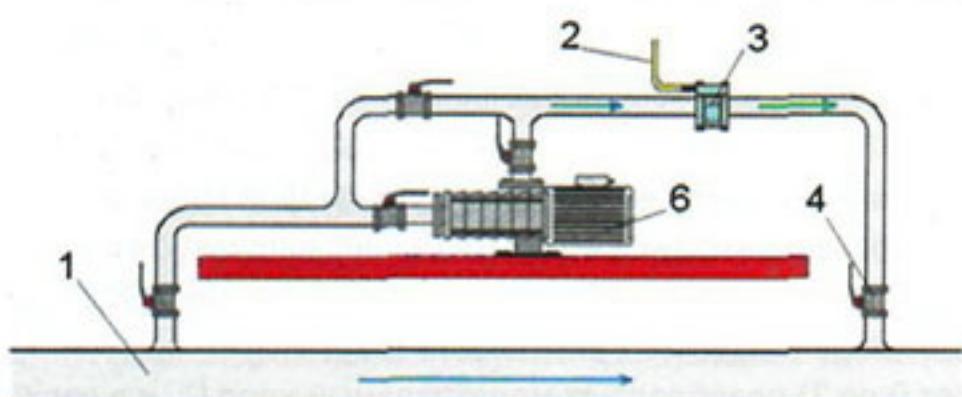
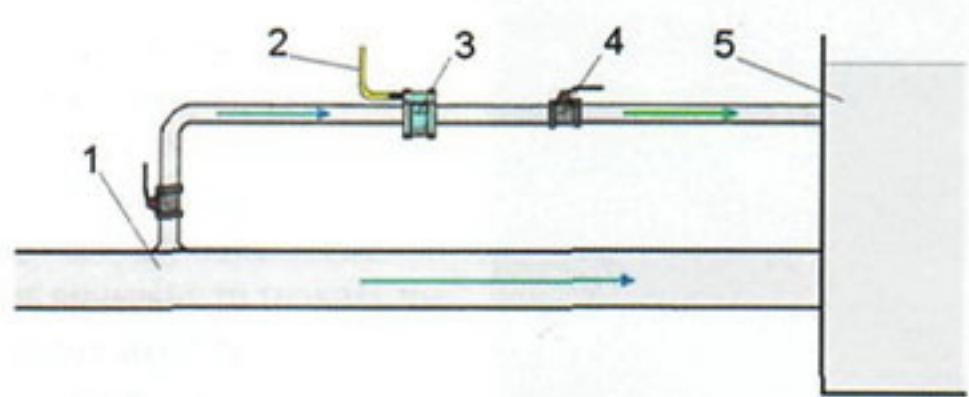


Рис. 2

Схемы введения чистого газообразного хлора в обеззараживаемую воду



технологии следует, что в воду дополнительно вводятся не улучшающие ее качество химические компоненты, являющиеся примесями используемой поваренной соли и реагентов, а также продукты их взаимодействия. Более того, для получения гипохлорита в установках «Хлорэфс» используется вода из водопроводной сети [7,10]. А если эта водопроводная сеть обеззараживается гипохлоритом этой установки, то в ней уже присутствуют все вышеперечисленные компоненты техпроцесса приготовления гипохлорита (кроме хлора, истраченного на уничтожение болезнетворных микроорганизмов). И эти компоненты количественно добавляются на очередном цикле приготовления гипохлорита. Получается арифметическая прогрессия загрязнения чистой воды компонентами технологии производства низкоконцентрированного гипохлорита. Хочется спросить у авторов этого проекта: а зачем это делается? Гораздо проще, если вам нравится слово гипохлорит, производить его путем эжекции газообразного хлора, как показано на рис. 2, но не в воду, а в раствор щелочи NaOH . Это и проще и чище, хотя непонятно, чем это лучше ввода хлора в чистую воду.

Изложив все это Гражданину РФ, зададим ему вопрос: хлор или гипохлорит? Но здесь натыкаемся на контрвопрос: и сколько же вводится в чистую воду этого неконтролируемого по составу балласта? Может немногого, и качество не страдает?

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 сотая объема контейнера для хлора), что реально для многих станций водоподготовки и соот-

ветствует 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**.

Ответ Гражданина РФ однозначен: конечно, хлор, так как **гипохлорит снижает качество питьевой воды**.

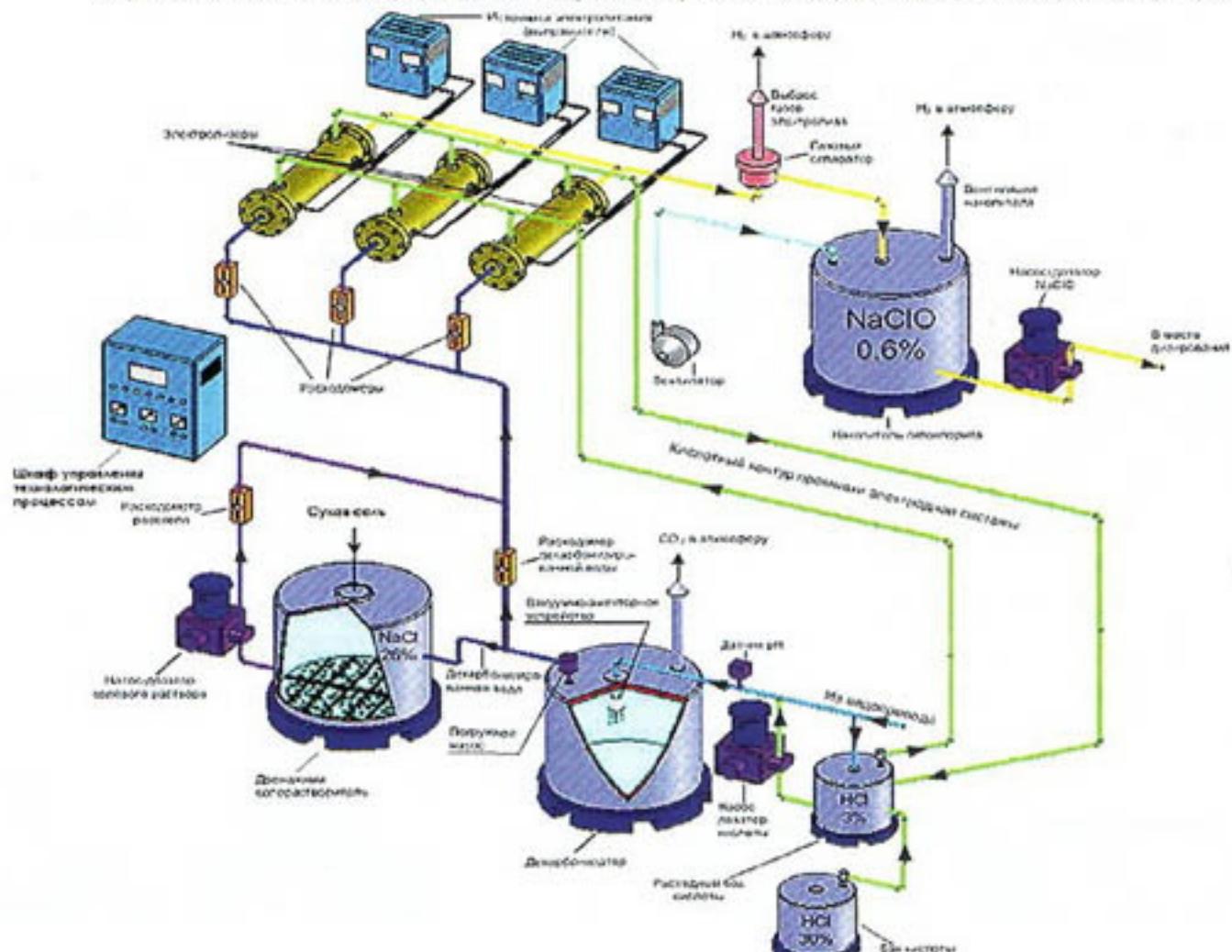
Продолжим беседу. Еще раз отметим, что гипохлорит — это раствор хлора в воде при $\text{pH} > 9$ (см. рис. 1), т.е. гипохлорит имеет щелочной характер и его ввод в обрабатываемую воду приводит, с одной стороны, к повышению уровня pH , хотя и незначительному, а с другой — нарушается химическое равновесие в питьевой воде ввиду ввода в чистую воду дополнительных компонентов. Это приводит к началу переходных процессов в системе до достижения нового равновесия, а на этот процесс 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 [11], 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

Рис. 3

Установка «Хлорэфс»
производства
НПП «ЭКОФЭС»

Вариант технологии получения гипохлорита натрия на электролизных установках «Хлорэфс»



и не вводит дополнительных компонентов, т.е. никоим образом не дестабилизирует систему с точки зрения ее химического равновесия, а значит, и бактерицидной активности.

По всей вероятности, именно этим объясняется худшая бактерицидная активность обеззараживающего раствора на базе гипохлорита: **гипохлорит замедляет процесс обеззараживания, незэффективен 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.**

Объяснив все это Гражданину РФ, повторим ему заданный выше вопрос. Ответ опять однозначный: конечно, хлор, так как **гипохлорит имеет худшую бактерицидную активность.**

«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. Ответ Гражданина РФ немногого циничен: «мне нужна качественная питьевая вода, а защита персонала — проблема водоканалов, соблюдайте требования ПБ09-594-03, и все будет в порядке». Получается, что сторонники гипохлорита не хотят соблюдать вполне выполнимые требования ПБ09-594-03 («зачем лишние проблемы») и пытаются количеством гипохлорита добиться качества хлора, что допускает не так давно популярная философия, но нам кажется, что это «не тот случай».

Более того, и с гипохлоритом соседствует опасность для обслуживающего персонала. Рассматривая схему работы электролизера, производящего низкоконцентрированный раствор гипохлорита натрия из раствора повышенной 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 бесконтрольному 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 также содержится хлор, поэтому помещения насосных, туннелей, фильтровальных установок и других аналогичных пространств требуется 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 реагента 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 эжекторов.

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.

«Так что же?» — спросит Гражданин РФ, — «**гипохлорит не менее опасен**, а куда же смотрит Ростехнадзор?» В этом отношении 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 новой редакции этого закона (изменения внесены законом №313-ФЗ от 30.12.2008 года).

Сказанное подтверждается и неоднократными официальными ответами Ростехнадзора на вопросы, размещенные в Вестнике Промышленной Безопасности (св. о рег. средства массовой информации ЭЛ №ФС77-36452 от 28.05.2009). Например, вопрос: «Подлежат ли регистрации в Государственном реестре опасных производственных объектов установки по обеззараживанию вод гипохлоритом натрия?» Ответ: «**В соответствии с Приложением 1 к Закону №116-ФЗ объекты, на которых применяется, хранится, перерабатывается и т.д. гипохлорит натрия, относятся к категории химически опасных объектов, которые в установленном порядке подлежат регистрации**».



ции в госреестре опасных производственных объектов». Об этом, конечно, знали авторы установки «Хлорэфс», так как своевременно оформили в Ростехнадзоре Разрешение на ее применение как на химически опасный объект (Разрешение № PPC 00.29825 от 07.06.2008) [7].

«Не понятно» — скажет Гражданин РФ, — «в чем же, собственно, достоинства гипохлорита? Может быть, его производство проще и дешевле?»

Хороший вопрос. Хлор является побочным продуктом основного химического производства, например, каустической соды. Поэтому нравится он нам или нет, его необходимо как-то использовать или утилизировать. Без утилизации он 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. Заработка — 2,5 руб.

Итого — 72 руб. на 1 кг экв. хлора.

Получилось намного (в 6 раз) дороже чистого хлора. В этих расчетах мы пользовались данными производителей низкоконцентрированного гипохлорита [7,10]. «Если гипохлорит в 6 раз дороже хлора, то с переходом на гипохлорит должен прилично возрасти и тариф на питьевую воду, иначе Водоканал может стать банкротом» — (размышления не вслух Гражданина РФ), — «а нам (гражданам) это надо?» И вслух: «Нет, гипохлорит мне что-то не понравился. Пусть его применяют где-нибудь еще, а не в водопроводе».

Ну что ж, с Гражданином РФ мы нашли взаимопонимание. Подведем итог. Основным лозунгом непримири-

мых сторонников гипохлорита является призыв: «хлор очень опасен. Наша стратегическая задача — борьба с его применением». Ну что ж, с этим можно согласиться, если продолжить эту фразу: «борьба с его применением там, где есть полноценная, т. е. качественная ему замена». Это логично, если к тому же учесть, что хлор применяется не только в водоподготовке, он имеет достаточно широкое применение в промышленном производстве, и не только в России.

Но что делают ярые сторонники гипохлорита? Ради того, чтобы вычеркнуть словосочетание «чистый хлор» из технологий водоподготовки, несмотря на то, что именно чистый хлор обеззараживает воду, они предлагают установки для внедрения хлора в раствор щелочи типа установки «Хлорэфс», представленной на рис. 3, которая, кстати, стоит порядка 47 млн. рублей. А не проще ввести хлор в щелочной раствор с помощью эжектора по типу схем на рис. 2? Тогда абсолютно не нужна установка, изображенная на рис. 3. И будет получен гипохлорит практически бесплатно и к тому же более чистый. А если в эжектор направить не раствор щелочи, а чистую воду, будет еще лучше, так как это полностью будет соответствовать обеззараживанию воды чистым хлором в соответствии со схемами на рис. 2. «Но здесь же хлор, а мы его боимся» — воскликнут сторонники гипохлорита. Ответим: «Но у вас же будет 47 млн. рублей, чтобы избавиться от этого страха, выполнив требования ПБ09-594-03, и все будет в порядке. Более того, вам будут благодарны граждане РФ за то, что вы не ухудшили качество питьевой воды».

Наши рассуждения и наши выводы были настолько прозрачны и настолько очевидны для Гражданина РФ, что не вызвали у него никаких противоречивых ассоциаций.

Конечно, гипохлорит тоже нужен и уверены: где-то его достоинства более востребованы. Но это лучше знать его защитники. И мы надеемся, что они найдут ему достойные области применения.

ОТ РЕДСОВЕТА

Комментарий Серпокрылова Н. С., д. т. н., проф. каф. «Водоснабжения и канализации» Ростовского государственного строительного университета:

«На наш взгляд, еще рано ставить точку, как это призывают авторы настоящей статьи, во многом искусственным противостоянием «хлор — гипохлорит». В статьях «исповедях на заданную тему» четко прослеживается тенденция поговорки «каждый кулик...». Тем более предложение исходит от специалистов, разрабатывающих комплекс оборудования и устройств сопровождения по дозированию хлора. Да и сообщения о том, что «хлор имеет худшую бактериальную активность», без ссылок на специалистов санитарно-гигиенического профиля, не убеждают. К тому же интерпретация форм хлора в зависимости от pH воды в статье по рис. 1 вызывает сомнения.

Очевидно, в нашем журнале требуется высказывание, а не вердикт, узкопрофильных специалистов, не связанных с поставками оборудования и технологий.

По нашему мнению, однозначных, «идеологически выверенных рекомендаций», на все случаи жизни быть не должно: нужен компромисс с учетом местных условий (солесодержание и ионный состав воды, доставка дезинфектанта, угроза терроризма, квалификация персонала и т. п.), когда могут применяться хлор или гипохлорит».



ЛИТЕРАТУРА

1. Бахир В. М. К проблеме поиска путей промышленной и экологической безопасности объектов водоподготовки и водоотведения ЖКХ. — ВОДОСНАБЖЕНИЕ И КАНАЛИЗАЦИЯ, №1, 2009 г. — С. 56–62.
2. Бахир В. М. Борьба с микробами в водоподготовке и медицине: две стороны одной проблемы. — ВОДОСНАБЖЕНИЕ И КАНАЛИЗАЦИЯ, 2009, №9–10. — С.68–81.
3. Кожевников А. Б., Петросян О. П., Баранов А. А. Можно ли в России остановить противников хлора? — ВОДОСНАБЖЕНИЕ И КАНАЛИЗАЦИЯ, 2009, №9–10. — С. 82–96.
4. Фесенко Л. Н., Игнатенко С. И. Обеззараживание воды низкоконцентрированным гипохлоритом натрия: от дискуссий к внедрению. — ВОДОСНАБЖЕНИЕ И КАНАЛИЗАЦИЯ, 2009, №9–10. — С.97–103.
5. Кожевников А. Б., Петросян О. П., Баранов А. А. Хлор или гипохлорит: пора поставить точку. — ЖКХ, 2009, №12. — С. 55–64.
6. Кожевников А. Б., Петросян О. П., Баранов А. А. Недостатки гипохлорита фатально неисправимы. — Водоочистка, Водоподготовка, Водоснабжение, 2010, №1. — С. 62–67.
7. Фесенко Л. Н. и др. Методические рекомендации по расчету и проектированию электролитических установок «Хлорэфс» для получения низкоконцентрированного раствора гипохлорита натрия: учебное пособие/Юж.-Рос. гос. техн. ун-т. — Новочеркасск: ЮРГТУ (НПИ), 2009. — 99 с.
8. 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, 2008 г.
9. Кожевников А. Б., Баранов А. А., Петросян О. П.///Материалы V международной научно-практической конференции «ТЕХНОВОД-2009. Технологии очистки воды». — Кисловодск, 2009 г. — С. 92–98.
10. Фесенко Л. Н., Скрябин 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. — С.82–92.
11. Ле Шателье — Брауна принцип — Большая Советская Энциклопедия. Третье издание 1970–1977 гг.
12. Лопаткин Н. А., Лопухин Ю. М. Эфферентные методы в медицине (теоретические и экспериментальные аспекты экстракорпоральных методов лечения). М.: Медицина, 1989. — 352 с.
13. Арчаков А. И. Микросомальное окисление. — М.: Наука, 1975. — 327 с.
14. Арчаков А. И., Карузина И. И. Окисление чужеродных соединений и проблемы токсикологии. — Вестник АМН СССР, 1998, №1. — С. 14–28.

**Новейшие научные
технологии и практика**

МАРТ-АПРЕЛЬ 2010

ВОДОСНАБЖЕНИЕ И КАНАЛИЗАЦИЯ

