

Гипохлорит, хлор, раствор смеси оксидантов: обобщенный сравнительный анализ

Гришков И.А., Козлов И.В., Харламова Т.А.

ЗАО «Институт электрохимических систем и технологий Витольда Бахира»

Аннотация. Рассмотрен механизм обеззараживания воды хлором, гипохлоритом, раствором смеси оксидантов. Показано, что гипохлорит – наилучший выбор для экологии и здоровья людей из указанных трех реагентов.

Ключевые слова: гипохлорит натрия, хлор, хлорноватистая кислота, смесь оксидантов, установки АКВАХЛОР и АКВАХЛОР-М

Не так давно статьи и выступления ответственных за качество питьевой воды в России лиц были пронизаны отвращением к хлору. Даже переход на гипохлорит натрия называли «уходом от хлора». Были предложения и вовсе отказаться от хлора и заменить его на ультрафиолет.

Многочисленные призывы к здравому смыслу [1-4] (и другие) вряд ли были услышаны, скорее, сама жизнь заставила изменить позицию. Тем не менее, с удовольствием процитируем слова, которые сегодня можно прочесть на официальном сайте Мосводоканала:

«Обеззараживание воды можно производить различными способами: применяя сильные окислители, к которым относится хлор, озон, диоксид хлора, или же физическими методами, такими, как ультрафиолетовое облучение. Но только обработка воды хлором обеспечивает длительный бактерицидный эффект и позволяет сохранить эпидемическую безопасность воды при ее транспортировке до крана потребителя.

Кроме главной функции – дезинфекции, благодаря уникальным окислительным свойствам и консервирующему эффекту последствия, хлор служит и другим целям – контролю за вкусовыми качествами и запахом, предотвращению роста водорослей, поддержанию в чистоте фильтров, удалению железа и марганца, разрушению сероводорода, обесцвечиванию и т.п. В этом смысле ни одно из альтернативных хлору средств не может сравниться с ним по универсальности и простоте применения. В мире в 99 из 100 случаев для дезинфекции используют либо чистый хлор, либо хлорсодержащие продукты.

Мы постоянно встречаемся с хлором в повседневной жизни. В виде различных соединений он входит в состав более 100 минералов. В воде хлор содержится в виде хлоридов. Организм человека основное количество хлоридов (до 90%) получает с поваренной солью. В человеческом желудке ионы хлора создают благоприятную среду для действия ферментов желудочного сока.

В настоящее время хлор или хлорсодержащие продукты широко применяются в водоподготовке всех стран мира (в 99 случаев из 100!), особенно в крупных мегаполисах с протяженной и разветвленной сетью, таких как:

Париж, Лондон, Нью-Йорк, Мадрид и Токио. В Москве, длина водопроводной сети которой составляет более 12 тысяч километров, также используется хлорирование.

Введение хлора в процесс обработки воды - это гарантия ее безопасности. Обеззараживание московской воды проводится в 2 этапа - перед очисткой на станциях водоподготовки и перед подачей в город - для сохранения ее безопасности на всем пути к потребителю. После такого обеззараживания в питьевой воде не остается ни гнилостных, ни патогенных бактерий, способных вызвать желудочные заболевания.

Содержание хлора в питьевой воде регламентируется как международными, так и национальными нормативами. Они рассчитаны таким образом, чтобы обеспечивалась полная дезинфекция воды без влияния на здоровье людей.

(Примечание авторов: в соответствии с рекомендацией Всемирной организации здравоохранения содержание остаточного хлора в питьевой воде не должно превышать 5 мг/л. Российский норматив СанПиН 2.1.4.1074-01: перед подачей воды в распределительную сеть содержание связанного хлора - от 0,8 до 1,2 мг/л, свободного хлора - от 0,3 до 0,5 мг/л).

В московской водопроводной воде концентрация соединений хлора удовлетворяет требованиям развитых стран мира. Автоматическое оборудование постоянно следит за дозированием хлора и контролирует его содержание в воде.

По мере движения воды от станции водоподготовки к потребителю концентрация хлора в воде постепенно снижается, поэтому в разных районах города этот запах в водопроводной воде может ощущаться по-разному. Также на концентрацию остаточного хлора влияет температура воды: чем она ниже, тем дольше в ней сохраняется хлор, поэтому запах хлора летом ощущается меньше, нежели зимой.

В 2012 году московские станции водоподготовки перешли на использование гипохлорита натрия, бактерицидные свойства и механизм действия которого аналогичны хлору. Но, в отличие от хлора, гипохлорит натрия не горюч и не взрывоопасен. При его использовании риск возникновения чрезвычайных ситуаций и их последствий несоизмеримо ниже, чем при использовании жидкого хлора, что особенно актуально для московского мегаполиса, жилые микрорайоны которого все ближе подступают к станциям водоподготовки. Переход на применение гипохлорита натрия не отражается на качестве питьевой воды.

Технологические процессы по приему, хранению и дозированию реагента полностью автоматизированы: в непрерывном режиме обеспечено поддержание заданных параметров, включая контроль содержания остаточного хлора в воде. Питьевая вода, подаваемая в краны москвичей, полностью соответствует требованиям нормативных документов РФ и не содержит вредных примесей».

Не будем обращать внимания на мелкие неточности, такие, например, как причисление хлора к горючим и взрывоопасным веществам. На самом деле хлор не горюч и не взрывоопасен, к тому же общеизвестно, что наиболее тяжелые аварии, связанные с выбросами хлора, имели место при использовании гипохлорита натрия. Удовольствие от цитирования официальной позиции

омрачает узость проявленного в ней профессионального мышления, отсутствие нормального научного предвидения направлений развития весьма важной для здоровья людей области – обеззараживания питьевой воды, сточных вод, воды плавательных бассейнов.

В настоящее время гипохлорит натрия предлагается как равноценная по эффективности, дешевая и безопасная альтернатива жидкому хлору в процессе обеззараживания питьевой воды и сточных вод. Рассмотрим вначале некоторые аспекты с позиций общей химии.

При обеззараживании воды как гипохлоритом натрия (NaOCl), так и хлором (Cl₂) основным дезинфицирующим агентом является хлорноватистая кислота (HOCl). В классических монографиях по химии хлора в воде [5-7] показано, что для достижения одинакового эффекта обеззараживания питьевой воды хлорноватистой кислотой, образовавшейся при растворении хлора в воде, гипохлоритом натрия и хлорамином при одной и той же концентрации активного хлора (0,1 мг/л), упомянутым реагентам требуется время менее 2 минут, более 100 минут и около 500 минут, соответственно.

Соотношение концентрации эффективного антимикробного агента - хлорноватистой кислоты и концентрации малоэффективного агента – гипохлорит – иона в зависимости от рН воды в предусмотренном СанПиН 2.1.4.1074-01 диапазоне для питьевой воды показано в таблице 1. Данные приведены без ссылки на источник, поскольку являются общеизвестными и опубликованы в сотнях различных монографий, статей, отчетов и рекламных проспектов.

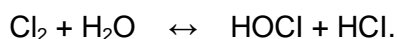
Таблица 1.

**Содержание форм активного (свободного) хлора
в воде в зависимости от рН**

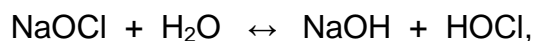
рН	6	7	8	9
Гипохлорит-ион (OCl ⁻), %	2,5	21	75	97
Хлорноватистая кислота (HOCl), %	97,5	79	25	3

Как видно из таблицы 1, даже небольшой сдвиг рН воды от нейтрального значения в ту или иную сторону приводит к существенному изменению соотношения HOCl и OCl⁻ и, соответственно, антимикробного действия, обусловленному наличием соединений под общим названием «активный хлор».

Растворение хлора в воде всегда сопровождается его гидролизом и снижением рН воды, т.е. направлено на увеличение концентрации сильного антимикробного агента - HOCl:



Растворение в воде даже химически чистого гипохлорита натрия приводит к обратному эффекту. Поскольку гипохлорит натрия является солью сильного основания (NaOH) и слабой кислоты (HOCl), ввод гипохлорита в воду сопровождается его гидролизом по аниону и повышением ее рН:



Далее, в зависимости от начального значения pH воды, может иметь место реакция диссоциации: $\text{HOCl} \leftrightarrow \text{OCl}^- + \text{H}^+$.

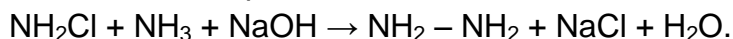
Различия между формами существования хлора в воде не столь заметны, как, скажем, различия между формами существования углерода – графитом и алмазом, - поэтому дискуссия по сравнению антимикробной активности хлора и гипохлорита, вполне разрешимая в рамках школьного курса химии, ведется годами без видимых результатов.

Однако, химически чистый гипохлорит натрия – это лабораторная редкость. Даже в самом высококачественном 19-ти процентном растворе гипохлорита натрия марки А (ГОСТ 11086-76), рекомендованном для обеззараживания питьевой воды, помимо солевого балласта содержится до 20 г/л гидроксида натрия (в реальности больше).

Это значит, что если в один кубометр воды с pH = 7,0 внести 1 грамм активного хлора в виде раствора гипохлорита марки А, т.е. чуть больше 5 миллилитров, то при концентрации активного хлора 1 мг/л ее pH увеличится, как минимум, на одну – полторы единицы. Это в свою очередь означает, что антимикробное действие активного хлора в воде с pH = 8 проявится примерно в 300 раз слабее, чем действие активного хлора в воде с pH = 7. Для того, чтобы придти к такому выводу вполне достаточно информации, приведенной выше. Эти рассуждения сделаны без учета законов кинетики химических реакций, из предположения о равновесном протекании химических процессов. На самом деле следует иметь в виду, что если вода обеззараживается равными дозами (по активному хлору) щелочного гипохлорита и кислой хлорной воды, то в полном соответствии с принципом Ле-Шателье и законом действующих масс для скорости химических реакций, хорошо известными из курса химии, даже при одинаковом конечном значении pH обеззараженной воды (при очень большой степени разбавления) в первом случае соединения активного хлора в воде будут преимущественно представлены малоактивными гипохлорит-ионами, а во втором случае – хлорноватистой кислотой. Отсюда понятно, что химия хлора сложнее, чем кажется на первый взгляд, а гипохлорит натрия – это совсем не то же самое (в частности, по антимикробной активности), что жидкий хлор, порождающий хлорноватистую кислоту.

Всем, кто переходит или собирается переходить на обеззараживание воды растворами гипохлорита натрия, необходимо помнить, что вместе с собственно гипохлоритом в воду поступает равное (в лучшем случае) или гораздо большее (практически всегда) количество балластных электролитов – соли и щелочи, что интенсифицирует коррозию металла трубопроводов [8 - 11], вызывает отложение минеральных осадков на поверхности водоводов [12-15], способствует образованию побочных продуктов хлорирования в гораздо больших количествах, чем при использовании хлора [5]. Также необходимо помнить, что даже незначительное повышение минерализации питьевой воды, что обязательно имеет место при использовании гипохлорита, не способствует улучшению ее влияния на организм человека [16, 17] и заведомо ухудшает экологическое равновесие в окружающей среде [18].

Применение гипохлорита для обеззараживания воды почти неизбежно требует ее аммонизации, поскольку только наличие в воде хлораминов способно обеспечить требуемые по санитарным нормативам уровни активного хлора в протяженных водоводах, где биопленки поглощают и дезактивируют вредный для них свободный хлор и оставляют хлорамин, азотсодержащую часть молекул которого легко утилизируют многие бактерии. Хлораминизация воды была весьма популярна в тридцатые годы прошлого столетия. Однако, в связи с полным отсутствием биоцидной активности в отношении вирусов и простейших, а также в связи со значительным уменьшением антимикробных свойств при понижении температуры воды, роль и место хлораминизации в практике водоподготовки существенно сократились. Понятно, что **вода, обеззараживающим агентом которой является хлорамин, не может и не должна считаться эпидемиологически безопасной и надежно обеззараженной**. За рубежом в последние годы интенсифицировались научные исследования по влиянию хлораминов в питьевой и сточной воде на организм человека и экосистемы, что привело к полному запрету на его использование в ряде штатов США. Медицинские работники нефрологических отделений хорошо знают, что хлорамин является гемолитическим ядом. О вреде и сильнейшем аллергенном действии хлораминов в последнее время опубликовано несколько десятков научных работ, например [19-22]. Любимой темой многих российских «профессионалов науки о воде» в течение многих лет являются галогенсодержащие соединения, в частности, тригалометаны (ТГМ). Однако, они почему-то не обращают внимания на продукты взаимодействия хлорамина с аммиаком:



Эта простая реакция образования гидразина практически всегда имеет место при аммонизации воды, обеззараживаемой гипохлоритом натрия. Именно этими «профессионалами» гидразин внесен в СанПиН как высокоопасное вещество, содержание которого в воде в концентрации свыше 0,01 мг/л «может оказывать прямое или опосредованное влияние на состояние здоровья человека». Химические свойства гидразина в равной мере проявляются в свойствах как неорганических, так и органических его производных. Восстановительную активность гидразина демонстрирует процесс сгорания его самого и его метильных гомологов (метилгидразина $\text{CH}_3\text{NH-NH}_2$ и диметилгидразина $(\text{CH}_3)_2\text{N-NH}_2$ - гептила) в двигателях ракет. Биологическая характеристика этих соединений известна: выраженные канцерогены.

Что касается тригалометанов (хлороформ, бромдихлорметан, дибромдихлорметан и бромформ), которые образуются при взаимодействии свободного хлора или брома с органическими веществами природного происхождения (гуминовыми и фульвокислотами), присутствующими в природной воде, то в соответствии с Директивами Совета Европейского Союза 98/83/ЕС, в странах Европы нормируется общее содержание тригалометанов в количестве 0,1 мг/л. Агентство по Охране Окружающей Среды США (USEPA) установило ПДК на общее содержание тригалометанов в питьевой воде для всех населенных пунктов независимо от их размера до 0,08 мг/л. Действующий СанПиН 2.14.1074-01 нормирует в питьевой воде только концентрацию хлороформа (не более 0,2 мг/л,

что в двадцать раз больше допустимого содержания гидразина, обозначенного тем же документом).

Способами, существенно снижающими или практически полностью исключаящими образование тригалометанов являются удаление из воды веществ – предшественников ТГМ на стадиях подготовки воды к хлорированию (эти методы хорошо известны и широко применяются), а также использование окислителей, реагирующих с органическими соединениями иначе, чем хлор или бром. Например, механизм взаимодействия диоксида хлора с гуминовыми и фульвокислотами принципиально отличается от механизма взаимодействия хлора с этими соединениями. Диоксид хлора участвует в реакции как окислитель, в то время как при обработке воды хлором имеет место как окисление, так и электрофильное замещение (хлорирование), которое приводит к образованию ТГМ. Необходимо заметить, что процесс образования тригалометанов растянут во времени до нескольких десятков часов (ТГМ обычно образуются в распределительных сетях водоснабжения городов), а их количество при прочих равных условиях тем больше, чем выше рН воды. Поэтому применение гипохлорита натрия или гипохлорита кальция для дезинфекции воды вместо молекулярного хлор-газа не снижает, а значительно увеличивает образование ТГМ. Многочисленные исследования показали, что диоксид хлора, вступая в реакцию с веществами - предшественниками ТГМ, дезактивирует их и делает их неспособными вступать в реакцию образования тригалометанов. Это означает, что предварительная обработка воды диоксидом хлора оказывает ингибирующее действие на процесс образования тригалометанов, даже если на следующей стадии обработки воды будет использоваться хлор. Понятно, что в условиях крайней изношенности водоводов на всем жилом пространстве России бессмысленно предлагать мембранную фильтрацию, ультрафиолет или озонирование на водоочистных станциях. Необходимо предложить технологии, которые позволят людям получить чистую воду и в то же время не потребуют космических финансовых и трудовых затрат. При этом начинать формирование всей базовой технологической схемы водоподготовки следует с выбора эффективного обеззараживающего агента. Много говорят об опасности хлора. В этой связи интересен опыт Объединенных Арабских Эмиратов, где ежедневно производят более полутора миллионов кубометров пресной воды из морской. Для эффективного обеззараживания воды во всей технологической цепочке – от морской до пресной – у конечного потребителя, используется либо жидкий хлор, либо диоксид хлора, либо смесь этих окислителей. При этом никого не пугает использование «опасных» реагентов, потому что знания, технология и технические средства соответствуют решаемым задачам и находятся в постоянном развитии и совершенствовании. Однако, даже комбинация хлора с диоксидом хлора далеко не всегда эффективна в деле борьбы с биопленками, поскольку скорость приспособляемости микроорганизмов (особенно в биопленках!) к неблагоприятным внешним воздействиям намного выше скорости развития технологий, придуманных человеком и принадлежащих четвертому или даже пятому технологическим укладам. Следует заметить, что замена жидкого хлора на гипохлорит при обеззараживании воды означает переход с четвертого на

третий технологический уклад, преобладающий для нынешнего состояния промышленности России [23].

За рубежом активно ведутся поиски эффективных технологий обеззараживания воды, о чем свидетельствуют тысячи публикаций в научно-технической литературе. Одним из наиболее перспективных решений является использование метастабильной смеси оксидантов (хлорноватистая кислота, озон, пероксид водорода, диоксид хлора), которая на сегодняшний день является единственной известной субстанцией, способной удалять биопленки с поверхности водопроводов и при этом не оказывать на организм человека и окружающую среду какого-либо вредного воздействия.

Технология получения растворов метастабильной смеси оксидантов называется электрохимической активацией и создана в Советском Союзе в семидесятых годах [24]. Скорость появления научных публикаций, посвященных обеззараживанию воды и различных объектов растворами смеси оксидантов растет по экспоненте и в настоящее время превышает 30 000 в месяц. Электрохимическая активация – технология пятого и шестого технологических укладов, т.е. это технология производства компактных модульных электрохимических систем, заменяющих громоздкие химические производства (в отрасли химического машиностроения) и технология получения и применения метастабильных веществ вместо традиционных химических реагентов, позволяющая в десятки раз снизить расход химических реагентов или полностью исключить их использование (практически во всех областях человеческой деятельности). И в технологии, и в технике электрохимической активации широко используются принципы функционирования объектов живой природы.

Применительно к технологии водоподготовки эти принципы состоят в использовании для обеззараживания воды механизма, созданного Природой с целью защиты организма человека и животных от инфекций.

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 [25-27]. Этот механизм антибактериальной защиты, созданный Природой, функционирует во внутренней среде организма животных и человека на протяжении миллионов лет без каких-либо сбоев. Образующиеся радикалы, атомарный кислород принимают участие в уничтожении микроорганизмов, взаимодействуя с биополимерами в их структуре, способными к окислению, например, в соответствии с реакциями: $RH_2 + OH^\bullet \rightarrow RH^\bullet + H_2O$; $RH_2 + Cl^\bullet \rightarrow RH^\bullet + HCl$; $RH_2 + O^\bullet \rightarrow RH^\bullet + OH^\bullet$. Метастабильная смесь соединений, образующаяся при фагоцитозе, является весьма эффективным средством уничтожения микроорганизмов, так как обладает множеством спонтанно реализующихся возможностей необратимого нарушения жизненно важных функций биополимеров микроорганизмов на уровне реакций передачи электронов. Метастабильные частицы с различными значениями электрохимического потенциала обладают универсальным спектром действия,

т.е. способны оказывать повреждающее действие на все крупные систематические группы микроорганизмов (бактерии, микобактерии, вирусы, грибы, споры), не причиняя вреда клеткам тканей человека и других высших организмов, т.е. соматическим клеткам в составе многоклеточной системы. Это обусловлено принципиальными отличиями в строении и условиях жизни клеток этих форм жизни. Клетки высших организмов в процессе жизнедеятельности, например, в оксигеназных реакциях функционирования цитохрома Р-450, во время фагоцитоза при адгезии и обездвиживании микробных клеток продуцируют посредством микроэлектрохимического синтеза и затем используют целый ряд высокоактивных оксидантов, в том числе хлорноватистую кислоту и пероксид водорода. Эти клетки обладают мощной химической системой антиоксидантной защиты, предотвращающей токсическое воздействие подобных веществ на жизненно важные клеточные структуры. Антиоксидантные свойства соматических клеток связаны с наличием мощной трехслойной липопротеидной оболочки, которая содержит обладающие электрондонорными свойствами диеновые конъюгаты ($-C=C-$) и сульфгидрильные группы ($SH-$). Микроорганизмы не имеют мощных систем антиоксидантной защиты с участием указанных химических групп.

Максимальное использование фундаментальных различий живых существ микро- и макробиологического мира является идеологической основой электрохимически активированных антимикробных растворов, являющихся метастабильными растворами смеси оксидантов и вырабатываемых установками АКВАХЛОР и СТЭЛ [28].

В установках АКВАХЛОР реализован принципиально новый технологический процесс электрохимического преобразования водно-солевого раствора в полезные продукты – ионселективный электролиз с диафрагмой, коренным образом отличающийся от известных ртутного, диафрагменного и мембранного процессов. В анодной камере реактора установки АКВАХЛОР при перепаде давления на керамической ультра- или нанопрофильтрационной диафрагме равном $1 - 3 \text{ кгс/см}^2$ (именно такое давление создают в анодной камере газообразные продукты, образующиеся на аноде) происходит полное, без внешней циркуляции, разделение исходного солевого раствора на влажную смесь газообразных оксидантов (хлор, диоксид хлора, озон) и раствор гидроксида натрия концентрацией $170 - 180 \text{ г/л}$ при степени конверсии соли от $98,2$ до $99,8 \%$ и затратах электроэнергии в пределах от $2,5$ до $4,0 \text{ кВт}\cdot\text{ч}$ на килограмм газообразной смеси оксидантов. Нижний порог энергетических затрат соответствует производству чистого хлора, без примесей озона, кислорода, диоксида хлора, других оксидантов. Верхний предел энергетических затрат обеспечивает возможность регулирования соотношения хлоркислородных и гидропероксидных оксидантов в анодных продуктах, что является решающим фактором функциональной эффективности



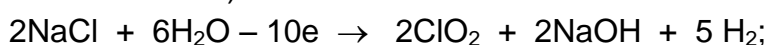
Рис. 1. Установка АКВАХЛОР-500 первого поколения

синтезированного в установке раствора метастабильной смеси оксидантов, используемой для обеззараживания воды. Эти показатели являются весьма близкими к теоретически возможным с учетом синтезируемых продуктов, поэтому установки АКВАХЛОР не имеют конкурентов среди известных электрохимических систем и технологий.

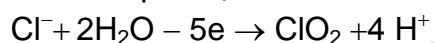
В электрохимическом реакторе установок АКВАХЛОР основной является реакция выделения молекулярного хлора в анодной камере и образования гидроксида натрия в катодной камере:



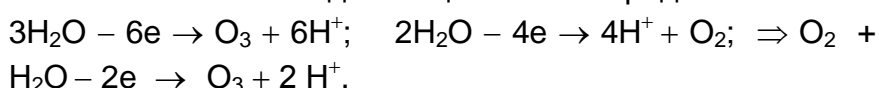
Одновременно, с меньшим выходом по току протекают реакции синтеза диоксида хлора непосредственно из солевого раствора, а также из соляной кислоты, которая образуется при растворении молекулярного хлора в прианодной среде ($\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HOCl} + \text{HCl}$):



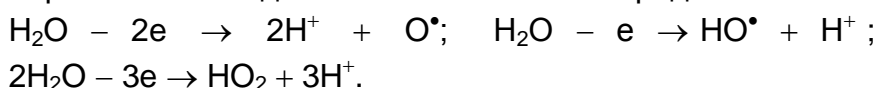
В реакторах нового типа, созданных в 2010 году и используемых в установках АКВАХЛОР нового поколения (АКВАХЛОР-М) [29], промышленное производство которых организовано компанией ДЕЛФИН АКВА с 2011 года, существенно расширены возможности регулирования соотношения хлоркислородных и гидропероксидных оксидантов и решены вопросы избирательного увеличения выхода по току необходимого соединения. В частности, диоксид хлора в реакторах установок АКВАХЛОР-М диоксид хлора может быть получен также по реакции:



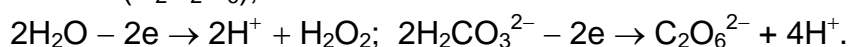
В анодной камере реактора происходит образование озона за счет прямого разложения воды и за счет окисления выделяющегося кислорода:



С небольшим выходом по току протекают реакции образования соединений активного кислорода:



В реакторах установок нового поколения АКВАХЛОР-М реализована возможность дополнительного получения таких высокоэффективных оксидантов, как пероксид водорода (H_2O_2) и надугольная кислота ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_6$),



Также в установках АКВАХЛОР нового поколения (АКВАХЛОР-М) реализована возможность регулирования соотношения между хлором и диоксидом хлора в продуктах анодного окисления, что весьма важно при обеззараживании сточных вод с органическими соединениями и воды



Рис. 2 Установка АКВАХЛОР второго поколения - АКВАХЛОР-500М

поверхностных водоисточников с большим содержанием веществ – предшественников ТГМ.

Во многих российских городах и за рубежом работают более 400 установок АКВАХЛОР первого поколения, смонтированных на объектах очистки питьевой воды, сточных вод, воды плавательных бассейнов. При этом суммарная производительность по оксидантам установок на одном объекте (максимальная реальная производительность единичной системы), превышает 900 кг в сутки в эквиваленте активного хлора (Балаково), хотя в принципе ограничений по производительности единичной системы не существует.

Обобщенные данные из научных отчетов российских и зарубежных исследовательских организаций за последние 10 лет о свойствах раствора оксидантов, полученного в установках АКВАХЛОР, приведены в таблице 2.

Таблица 2.

Характеристика раствора оксидантов из установки АКВАХЛОР

Наименование	Достоинства	Недостатки
Раствор оксидантов из установки АКВАХЛОР	<ul style="list-style-type: none"> ▪ эффективен при пониженных дозах ▪ не способствует образованию тригалометанов ▪ разрушает фенолы - источник неприятного вкуса и запаха ▪ является эффективным окислителем и дезинфектантом для всех видов микроорганизмов, включая цисты (<i>Giardia</i>, <i>Cryptosporidium</i>), вирусов, микобактерий, спор, микробных токсинов ▪ не образует броматов и броморганических побочных продуктов дезинфекции в присутствии бромидов ▪ способствует удалению из воды железа и марганца путем их быстрого окисления и осаждения оксидов ▪ способствует удалению мутности из воды ▪ удаляет посторонние привкусы и запахи ▪ не требует транспортировки и хранения опасных химикатов 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ недостаточная информированность специалистов предприятий ЖКХ о преимуществах раствора смеси оксидантов

С 2011 началось серийное производство установок нового поколения АКВАХЛОР-М (www.delfin-aqua.com), отличающихся повышенной надежностью, упрощенным и облегченным техническим обслуживанием (не требуется периодическая очистка реакторов раствором соляной кислоты), возможностью регулирования соотношения хлора и диоксида хлора в смеси оксидантов и получения дополнительного количества высокоактивных гидропероксидных оксидантов, возможностью синтеза трех типов анодных продуктов – газообразной смеси оксидантов, раствора оксидантов и раствора гипохлорита концентрацией 5 – 12 %.

Также установки нового поколения оборудованы автоматической системой быстрого запуска и быстрой остановки, что позволяет эксплуатировать их в повторно-кратковременном режиме, необходимом, в частности, для обслуживания водооборотных систем различного объема (от 100 до 10 000 кубических метров),

например, плавательных бассейнов, систем замкнутого оборотного водоснабжения с градирнями и другими системами передачи и отбора тепла. Установки типа АКВАХЛОР-М могут работать с различными системами контроля параметров, предусмотрена возможность внешнего управления.

Установка АКВАХЛОР – это фактически компактный модульный хлоркаустиковый завод, который по всем удельным технико-экономическим параметрам превосходит большие хлор-каустиковые комбинаты. Установка АКВАХЛОР безопасна для людей и окружающей среды, поскольку весь вырабатываемый в ней газообразный хлор с небольшим количеством диоксида хлора, озона и гидропероксидных радикалов (газообразная смесь оксидантов) растворяется в воде, протекающей через установку, превращаясь в раствор оксидантов такой же концентрации по растворенному хлору, как и хлорная вода, образующаяся в типовых хлораторах при растворении молекулярного хлора в воде. Далее этот раствор оксидантов смешивается с основным потоком обрабатываемой воды по существующим технологическим схемам хлорирования, с использованием тех же гидравлических линий, в соотношении, позволяющем получить в обеззараженной воде концентрацию оксидантов, соответствующую требованиям действующих санитарных норм и правил. Исследования, выполненные рядом авторитетных научных организаций России, Украины, Германии, США, показали, что в отличие от обычной хлорной воды раствор оксидантов, произведенный установкой АКВАХЛОР, является более сильным дезинфицирующим агентом (уничтожает вирусы, споры, биопленки), а также обладает способностью предотвращать образование побочных продуктов хлорирования. Это обусловлено тем, что в растворе находится смесь оксидантов (хлор, хлорноватистая кислота, диоксид хлора, озон, гидропероксидные соединения), а не одно какое-либо моно вещество, как в известных традиционных химических технологиях обеззараживания. Смесь свежеполученных разнородных оксидантов в растворе обладает синергизмом действия в процессах окислительной деструкции органических соединений. Как было показано выше, очень похожие процессы образования разнородной смеси оксидантов имеют место во всех живых теплокровных организмах в процессе фагоцитоза, когда под влиянием электрического поля, создаваемого в структуре фагоцита, происходит электрохимический синтез хлорноватистой кислоты, пероксида водорода, озона, синглетного кислорода из плазмы крови (раствор хлорида натрия с небольшим количеством органических и неорганических веществ) в микроскопически малом объеме, сравнимом с размерами чужеродного объекта (микроорганизм, фрагменты клетки и др.). Именно схожесть процессов обеспечивает безвредность смеси оксидантов для организма человека и животных и отсутствие способности микроорганизмов к адаптации по отношению к метастабильной смеси оксидантов. Уникальные свойства раствора оксидантов, полученного в установках АКВАХЛОР, делают его незаменимым при обеззараживании питьевой воды, сточных вод и воды плавательных бассейнов.

Преимущества установок АКВАХЛОР заключаются в следующем. Установки АКВАХЛОР позволяют на месте потребления получить из раствора хлорида натрия два продукта - хлор и каустическую соду в необходимом количестве в

любое время. Аналитически доказано, что побочные продукты хлорирования в воде, такие, например, как хлороформ, не образуются, что подтверждает наличие в свежеполученном хлоре других оксидантов (диоксид хлора, озон), обладающих высоким окислительным потенциалом.

**Новый процесс, новая технология:
ИОН-СЕЛЕКТИВНЫЙ ЭЛЕКТРОЛИЗ С ДИАФРАГМОЙ**

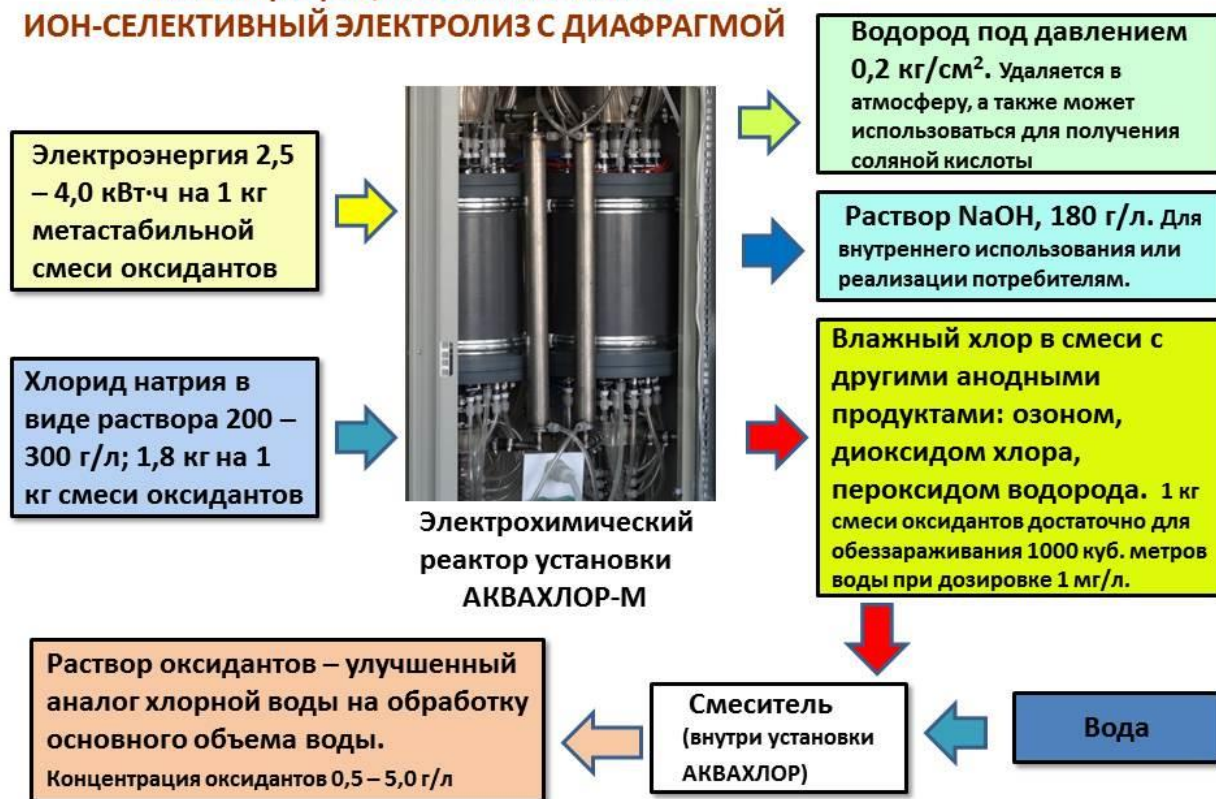


Рис. 3. Принципиальная схема технологического процесса работы установки АКВАХЛОР

Эти оксиданты совместно с целым рядом гидропероксидных оксидантов, находящихся в микрокапельках влаги, оказывают мощное синергетическое окислительное воздействие на органические соединения в воде, эффективно предотвращая образование ТГМ и других хлорорганических соединений. Также раствор оксидантов в отличие от традиционной хлорной воды эффективно удаляет биопленки с внутренней поверхности водоводов, что исключает необходимость аммонизации, уменьшает скорость коррозии водоводов (известно, что скорость биокоррозии в несколько раз выше скорости химической коррозии), придает воде отличные органолептические свойства. Установка АКВАХЛОР – это малогабаритный генератор хлора и раствора каустической соды, объединенный с хлоратором. Поэтому размещать установки АКВАХЛОР можно без выполнения проектно-монтажных работ в существующих помещениях хлораторных, используя имеющиеся гидравлические и электрические сети. Таким образом, применение установок АКВАХЛОР позволяет отказаться от жидкого хлора, сократить количество операторов в хлораторной, достигнуть полной безопасности процесса обеззараживания воды, повысить эффективность обеззараживания воды, уменьшить до минимума потребление соли и электроэнергии, получить два продукта вместо одного (дополнительно к раствору оксидантов - раствор

каустической соды, который можно эффективно использовать в процессах обратной промывки фильтров, для растворения реагентов - коагулянтов на начальной стадии подготовки воды или реализовывать различным потребителям, например, для очистки емкостей от остатков нефтепродуктов), исключить необходимость наличия зоны отчуждения вокруг хлораторной и склада хлора. Использование установок АКВАХЛОР **не регулируется** правилами безопасности при производстве, хранении, транспортировании и применении хлора (ПБ-09-594-03), правилами безопасности при производстве водорода методом электролиза воды (ПБ-03-598-03), общими правилами взрывобезопасности для взрывопожароопасных химических, нефтехимических и нефтеперерабатывающих производств (ПБ-09-540-03), а также строительными нормами и правилами СНиП 2.04.02-84 (Водоснабжение. Наружные сети и сооружения). В отличие от гипохлоритных установки АКВАХЛОР не нуждаются в использовании накопительных емкостей и системы дозирующих насосов, с помощью которых обычно раствор гипохлорита вводят в обрабатываемую воду.

С начала 2012 года на предприятии ООО «ДЕЛФИН АКВА» организовано серийное производство установок АКВАХЛОР нового поколения – АКВАХЛОР-М (рис.2-4).

В таблице 3 приведены сравнительные технические характеристики установок АКВАХЛОР и АКВАХЛОР-М. В связи с возросшей мощностью модульных элементов, модельный ряд установок АКВАХЛОР-М состоит из установок производительностью 250, 500, 1000 и 1500 граммов оксидантов в час. Указанные установки производятся в одинаковых по размерам металлических корпусах со стеклянной дверью. Размещать установки АКВАХЛОР-М можно без выполнения проектно-монтажных работ в существующих помещениях хлораторных, используя имеющиеся гидравлические и

электрические сети. В таблице 3 приведены сравнительные характеристики установок А-500 и А-500М.

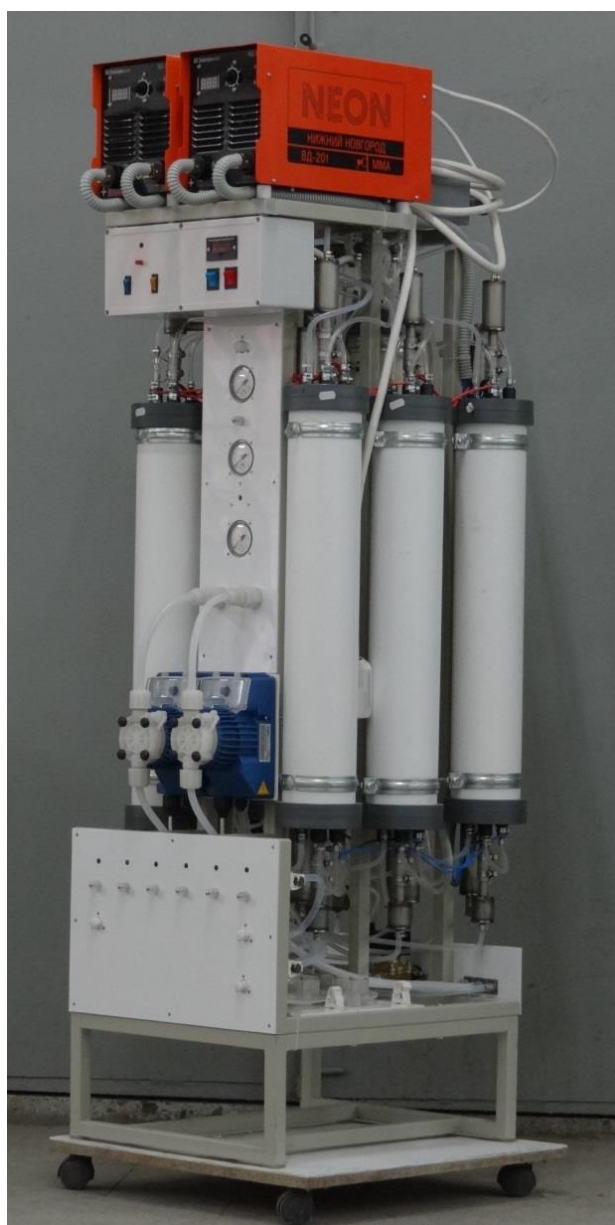


Рис. 3. Установка АКВАХЛОР-1000М. Производительность по оксидантам от 300 до 1200 г/ч. Поставляется в корпусном или бескорпусном вариантах.

Таблица 3.

Сравнительные характеристики установок АКВАХЛОР-500 и АКВАХЛОР-500М

№п/п	Технические параметры и операции	А-500	А-500М
1	Производительность по оксидантам (в пересчете на хлор), г/ч (кг/сут)	300 – 500 (7,2 – 12)	300 – 600 (7,2 – 14,4)
2	Расход электроэнергии на производство 1 кг оксидантов (в пересчете на хлор), кВт·ч/кг	3,0 – 3,5	3,0 – 3,5
3	Расход соли на производство 1 кг оксидантов (в пересчете на хлор), кг/кг	2,0	1,8
4	Концентрация дополнительного продукта - раствора гидроксида натрия, г/л	150 – 170	160 – 180
5	Количество получаемого раствора гидроксида натрия, л/ч (л/сут)	5 – 6 (120 – 144)	4 – 5 (96 - 120)
6	Время непрерывной работы (до промывки) электрохимического реактора при работе на растворе пищевой соли «Экстра», приготовленном на водопроводной питьевой воде, час	40 – 50	Без ограничения. Реактор имеет функцию самоочистки.
7	Возможность регулировать в широких пределах (от 1:1 до 1:0) соотношение хлора и диоксида хлора в продуктах анодного окисления	Нет	Есть
8	Возможность автоматического регулирования производительности по оксидантам в зависимости от концентрации активного хлора в обеззараживаемой воде (опция)	Нет	Есть
9	Возможность переключения в режим синтеза раствора гипохлорита	Нет	Есть
10	Возможность синтеза раствора соляной кислоты (опция)	Нет	Есть
11	Ресурс работы электрохимического реактора, годы	5	12

Растворы метастабильной смеси оксидантов привлекают все большее внимание исследователей и разработчиков как в России, так и за рубежом. Для их

получения разрабатываются различные технические системы, о которых необходимо упомянуть в данной статье. Реакторы известных в настоящее время систем представлены либо уменьшенной копией промышленного хлорного мембранного электролизера, либо имеют разделительную диафрагму в виде перфорированной полимерной пластины. В первом случае потребитель получает устройство с невысокой надежностью электрохимического реактора, главным элементом которого является ионселективная мембрана. Такой реактор требует тщательного соблюдения многих правил технического обслуживания и наличия оборудования для высококачественной очистки воды и солевого раствора от солей жесткости, ионов тяжелых металлов, железа, марганца, нефтепродуктов, небольшое содержание которых может привести к потере мембраной свойств ионселективной проводимости. Катионообменная мембрана весьма чувствительна к примесям некоторых ионов, присутствующих в рассоле, особенно ионов кальция и магния. Эти ионы образуют внутри мембраны нерастворимые соединения, приводящие к механическому разрушению мембраны, ухудшению ее физико-химических свойств и снижению выхода по току продуктов электролиза. При этом большой срок службы электродов, который приводится как достоинство системы, не является гарантией надежности, поскольку «тонким» местом является мембрана, которую необходимо заменять несколько раз за время «жизни» электродов. В промышленности для оптимизации процесса мембранного электролиза солевой раствор на входе в анодную камеру подкисляют вводом соляной кислоты. В малых устройствах такой возможности нет, поэтому через катодную камеру реактора приходится прокачивать довольно большое количество деионизованной воды, которая на выходе становится разбавленным раствором гидроксида натрия, требующим утилизации.

Во втором случае ценой достаточно высокой надежности электрохимического реактора является повышенный расход соли (до 4 - 5 килограмм на 1 килограмм оксидантов) и электроэнергии (до 7 - 8 кВт·ч на 1 килограмм оксидантов) при низком качестве католита, производимого в значительном количестве.

В завершение этой краткой информации о других системах, производящих метастабильную смесь оксидантов, следует заметить, что пока только единственная система - установка типа АКВАХЛОП-М [29-31] способна к работе в условиях выбранного заранее соотношения синтезируемых оксидантов, таких, как хлор и диоксид хлора или групп оксидантов – хлоркислородных и гидропероксидных. Поэтому, перефразируя В.Высоцкого, можно с полным основанием сказать: лучше установок АКВАХЛОП могут быть только установки АКВАХЛОП-М.

Источники информации.

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, 2009 г.
4. Бахир В.М. Программа «Антихлор»: преступная безграмотность или грамотная преступность? Торгово-промышленные ведомости, №2 (426), январь 2010 г., с.9.
5. Faust S.D., Aly O.M., Chemistry of water treatment, 2nd Edition, Lewis Publishers, L., NY, W. D.C., p. 582, 1998.
6. Geo Clifford White, Handbook of chlorination and alternative disinfectants, 4th edition, A Wiley-Interscience Publication, p. 1659, 1999.
7. Water Quality & Treatment. A Handbook of Community Water Suppliers. American Water Works Association. 5th edition. Technical Editor Raymond D. Letterman. McGRAW-HILL, INC., 1999.
8. Iron release from corroded, unlined cast-iron pipe, Journal AWWA (Journal of the American Water Works Association), ISSN: 1551-8833, November 2002.
9. The effect of chloride and orthophosphate on the release of iron from a drinking water distribution system cast iron pipe. Proceedings of the AWWA Water Quality Technology Conference, 2003
10. Iron release from corroded iron pipes in drinking water distribution systems: effect of dissolved oxygen. Water Research Magazine, March 2004
11. Effect of oxidants on the properties of Fe(III) particles and suspensions formed from the oxidation of Fe(II). Journal AWWA, August 2004
12. Geochemistry of sulfur in iron corrosion scales found in drinking water distribution systems. Proceedings of the AWWA Water Quality Technology Conference, 2004
13. Red water release in drinking water distribution systems. Journal AWWA, September 2005.
14. Effect of bacterial sulfate reduction on iron-corrosion scales. Journal AWWA, October 2005
15. Internal Corrosion of Distribution Systems, AWWA Ref. report, 2005.
16. Ford MD, Clinical Toxicology. 1st ed. Philadelphia, Pa: WB Saunders; 2001:753.

17. Agabiti N, Ancona C, Forastiere F, et al. Short term respiratory effects of acute exposure to chlorine due to a swimming pool accident. *Occup Environ Med.* 2001 Jun;58(6):399-404.
18. Lambert H, Manel J, Gabrion I. Poisoning by household products. *Rev Prat.* 2000 Feb 15; 50(4):365-71.
19. Scientific Committee on Health and Environmental Risks (SCHER): Risk Assessment Report on Sodium Hypochlorite Environmental Part. CAS No.: 7681-52-9 EINECS No.: 231-668-3, 2008
20. Dan Kroll. Security of National Water Supply. The American Society for Microbiology and ASM Biodefense and Emerging Disease Research Meeting, Washington D.C., March, 2007
21. Monochloramine Inhibits Phorbol Ester-inducible Neutrophil Respiratory Burst Activation and T Cell Interleukin-2 Receptor Expression by Inhibiting Inducible Protein Kinase C Activity. Tetsuya Ogino, Hirotugu Kobuchi, Chandan K. Sen, Sashwati Roy, Lester Packer and John J. Maguire. Volume 272, Number 42, Issue of October 17, 1997, pp. 26247-26252.
22. Monochloramine Treatment Not As Effective In Protecting Drinking Water The American Society for Microbiology and ASM Biodefense and Emerging Disease Research Meeting
21. Byproduct of water disinfection process found to be highly toxic. University of Illinois at Champaign-Urbana, Medical News Today, 15 Sep 2004.
22. Feds draw on study of controversial chemical for new drinking water guidelines. Sarah Schmidt., CanWest News Service, August 08, 2006.
23. Климова В.В. Оценка воздействия технологических укладов на становление российской экономики. *Экономический журнал*, 2010, №19.
24. А.П.Томилов. Электрохимическая активация - новое направление прикладной электрохимии. «Жизнь и безопасность», №3, 2002, с. 302 – 307.
25. Лопаткин Н.А., Лопухин Ю.М. Эфферентные методы в медицине (теоретические и экспериментальные аспекты экстракорпоральных методов лечения). - М.: Медицина, 1989. - 352 с.
26. Арчаков А.И., Карузина И.И. Окисление чужеродных соединений и проблемы токсикологии, *Вестник АМН СССР*. – 1998. - №1. - с. 14 - 28
27. Арчаков А.И. Микросомальное окисление. - М.: Наука, - 1975. - 327 с.
28. Бахир В.М., Задорожний Ю.Г., Леонов Б.И., Паничева С.А., Прилуцкий В.И. Электрохимическая активация: универсальный инструмент зеленой химии. - М.: «Маркетинг Саппорт Сервисиз», 2005. - 176 с.; - ил.

29. Бахир В.М. Электрохимическая активация: ключ к экологически чистым технологиям водоподготовки. Водоснабжение и канализация. – 2012. - №1-2, с. 89-102.

30. Бахир В.М. Электрохимическая активация – 2012: новые разработки и перспективы. Водоснабжение и канализация. – 2012. - № 5 - 6, с. 65 - 74.

31. Инструкция по применению раствора оксидантов, вырабатываемого установками типа «АКВАХЛОР», для дезинфекции воды хозяйственно-питьевого водоснабжения, бытовых и промышленных сточных вод, воды плавательных бассейнов, утвержденная главным санитарным врачом РФ 27.04.2009 г. № 01-10/48-09.