



Проблемы химической безопасности хлорных объектов ЖКХ

Ягуд Борис Юльевич,

**директор Российского центра «Хлорбезопасность»,
исполнительный директор ассоциации «РусХлор»**

г. Уфа, 17-20 февраля 2009 г.



**Российский центр
«Хлорбезопасность»**

**Ассоциация предприятий хлорной
промышленности «РусХлор»**

Всемирный совет по хлору



Члены Ассоциации «РусХлор»

Действительные члены - учредители Ассоциации «РусХлор»

- ОАО «Каустик», Волгоград;
- ОАО «Каустик», Стерлитамак;
- ОАО «Саянскхимпласт», Саянск;
- ООО «Усо́льехимпром», Усо́лье-Сибирское;
- ООО «ПО `Химпром», Кемерово;
- ОАО «Новомосковская акционерная компания `Азот», Новомосковск;
- ЗАО «Российский центр `Хлорбезопасность», Москва.

Действительные члены Ассоциации «РусХлор»

- ОАО «Химпром», Новочебоксарск;
- ООО «Сода-Хлорат», Березники;
- ООО «Завод Полимеров Кирово-Чепецкого Химкомбината», Кирово-Чепецк;
- ОАО «Соликамский магниевый завод», Соликамск.

Ассоциированные члены Ассоциации «РусХлор»

- ООО «НИИЦ `Синтез», Москва;
- ООО «Гипрохлор», Иркутск;
- ООО «Ростовский водоканалпроект», Ростов-на-Дону;
- ООО «Гидропроект», Ижевск;
- Chemanlagenbau Chemnitz GmbH, Германия;
- Midland Manufacturing Inc., США;
- KD Valves/Descote, Франция;
- Uhde GmbH, Германия;
- ОАО «УДЕ», Дзержинск Нижегородской обл.
- "Lubrizol Advanced Materials Europe BVBA", Бельгия



Задачи Ассоциации «РусХлор»

- Представление и защита интересов членов ассоциации в законодательных и исполнительных органах власти, в российских и международных организациях.
- Содействие формированию и реализации программ развития хлорной промышленности РФ.
- Формирование и решение общеотраслевых проблем.
- Выработка общей позиции по вопросам научно-технической политики.
- Организация научно-исследовательских работ.
- Статистическое, аналитическое, информационное, нормативно-методическое обеспечение членов ассоциации.
- Взаимодействие с отечественными и зарубежными организациями.
- Представление интересов членов ассоциации в национальных и международных организациях



Всемирный совет по хлору

- Еврохлор
- Институт Хлора (США)
- Канадский Хлорный Координационный Комитет
- Японская Ассоциация Содовой Промышленности
- Совет Хлорной Химии (США)
- Корейская Ассоциация Содовой Промышленности
- Отраслевой Альянс по галогенированным растворителям (США)
- Клоросур/Абиклор (Бразилия)
- Институт Вина (США)
- Европейская Ассоциация по хлорированным растворителям
- Ассоциация Отраслей Пластмасс и Химикатов (Австралия)
- Ассоциация «РусХлор»
- Китайская хлор-щелочная промышленная ассоциация
- Ассоциация щелочных производителей Индии



Краткая историческая справка

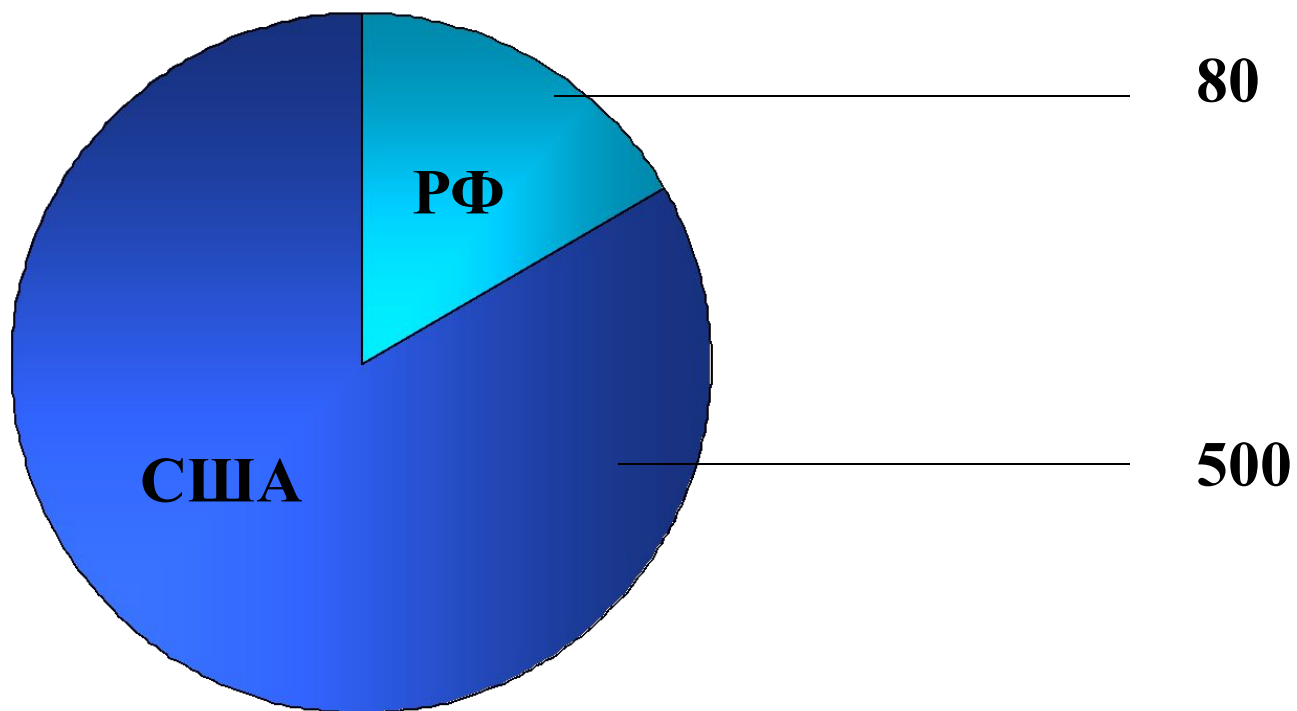
1835 год - самое раннее предложение хлорировать воду было высказано доктором Робли Данлингсеном

1846 год - первое упоминание об использовании хлора как бактерицидного средства: доктор Семмелвейс в главном госпитале г.Вены использовал хлорную воду для мытья рук перед осмотром больных

1881 год - немецкий бактериолог Роберт Кох продемонстрировал, что чистые культуры бактерий могут быть разрушены хлорсодержащим раствором – гипохлоритом натрия.



Объем потребления хлора для дезинфекции воды (тыс.т/год)



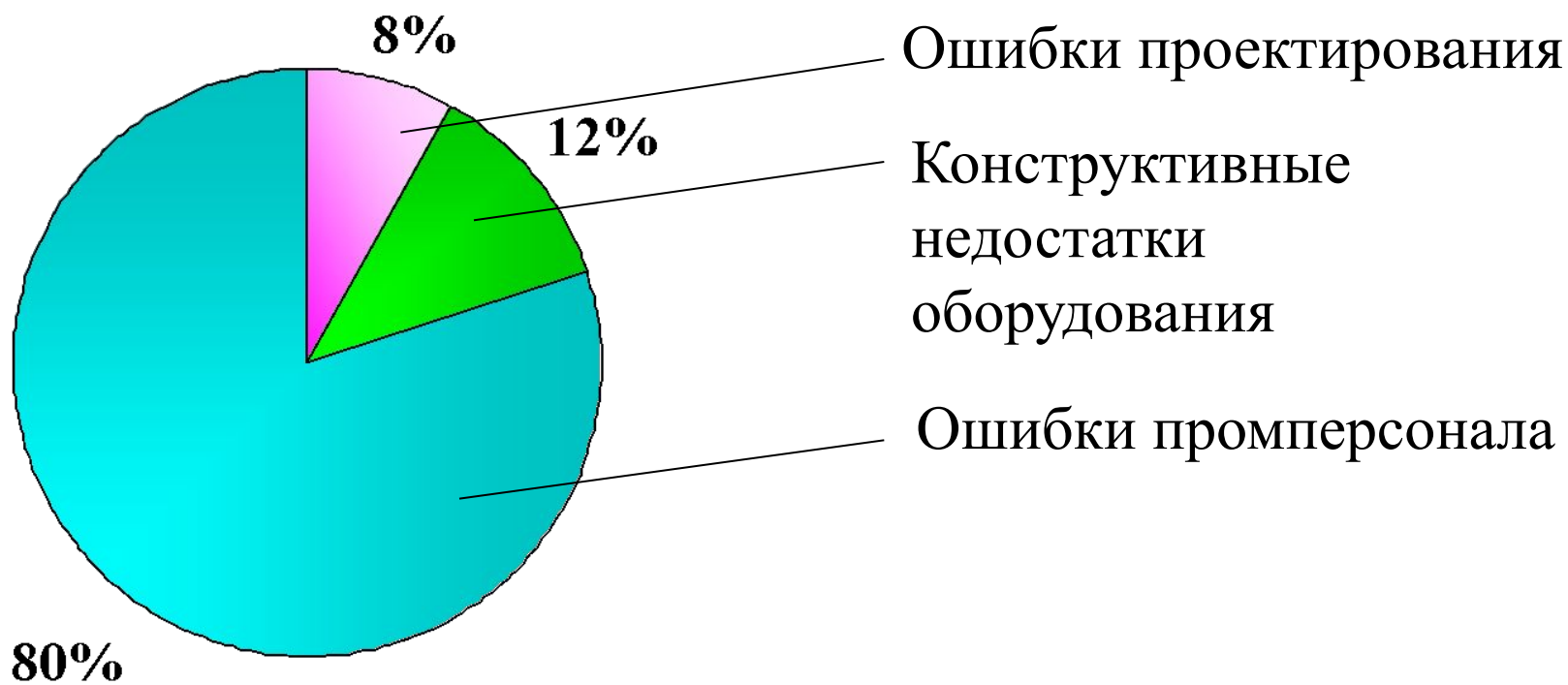


Структура аварийности при обращении с хлором

| | |
|---|-----|
| Слив-налив хлора в транспортные ёмкости | 12% |
| Хранение, испарение и дозировка хлора | 55% |
| Транспортировка хлора автомобильным и железнодорожным транспортом | 13% |
| Производство хлор-газа | 8% |
| Производство жидкого хлора | 12% |

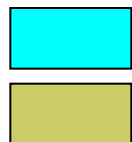
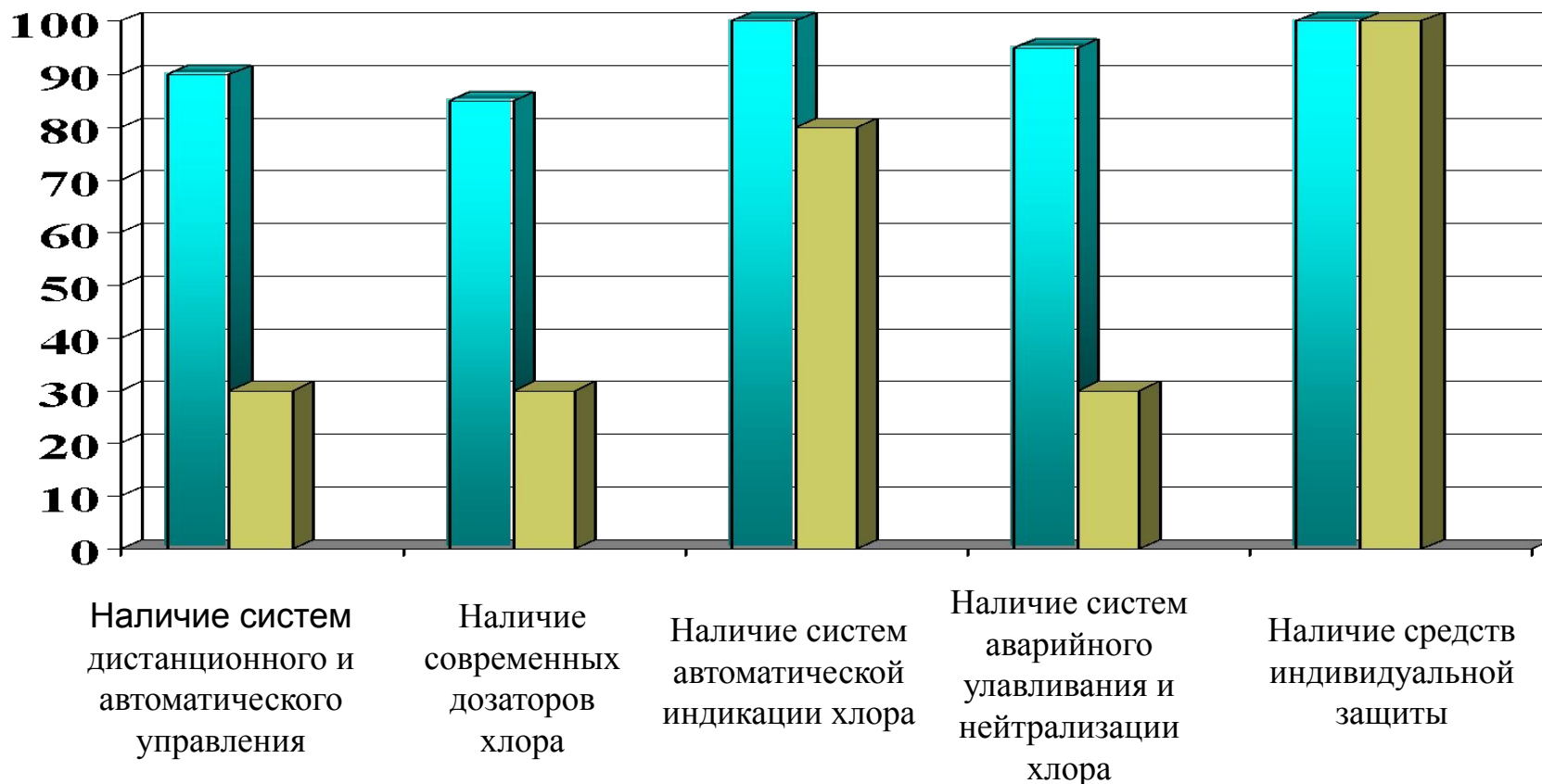


Причины аварийности при обращении с хлором





Обеспеченность предприятий ЖКХ системами дистанционного и автоматического управления, средствами индивидуальной и коллективной защиты



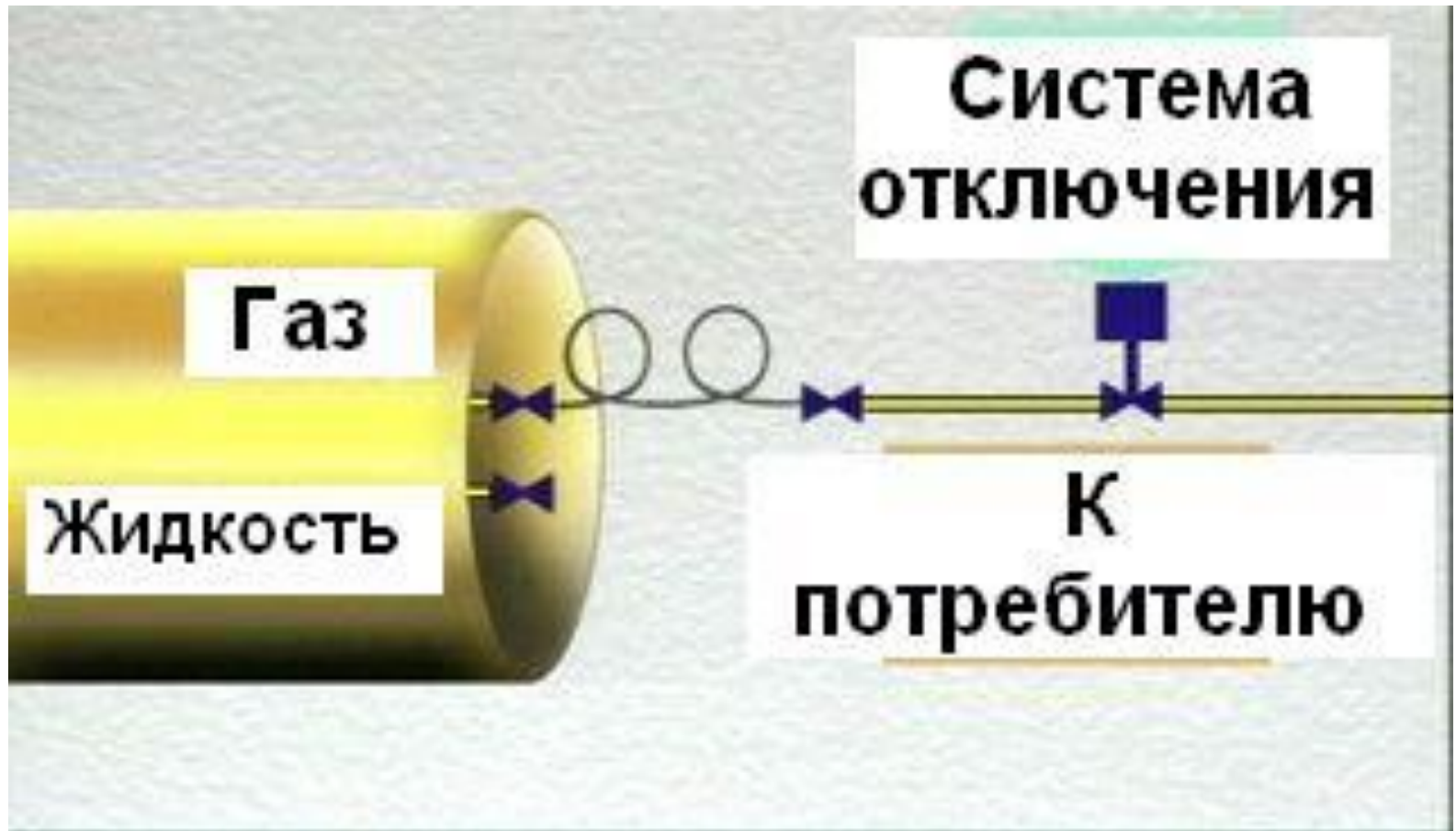
- На крупных предприятиях
-- На средних и мелких предприятиях

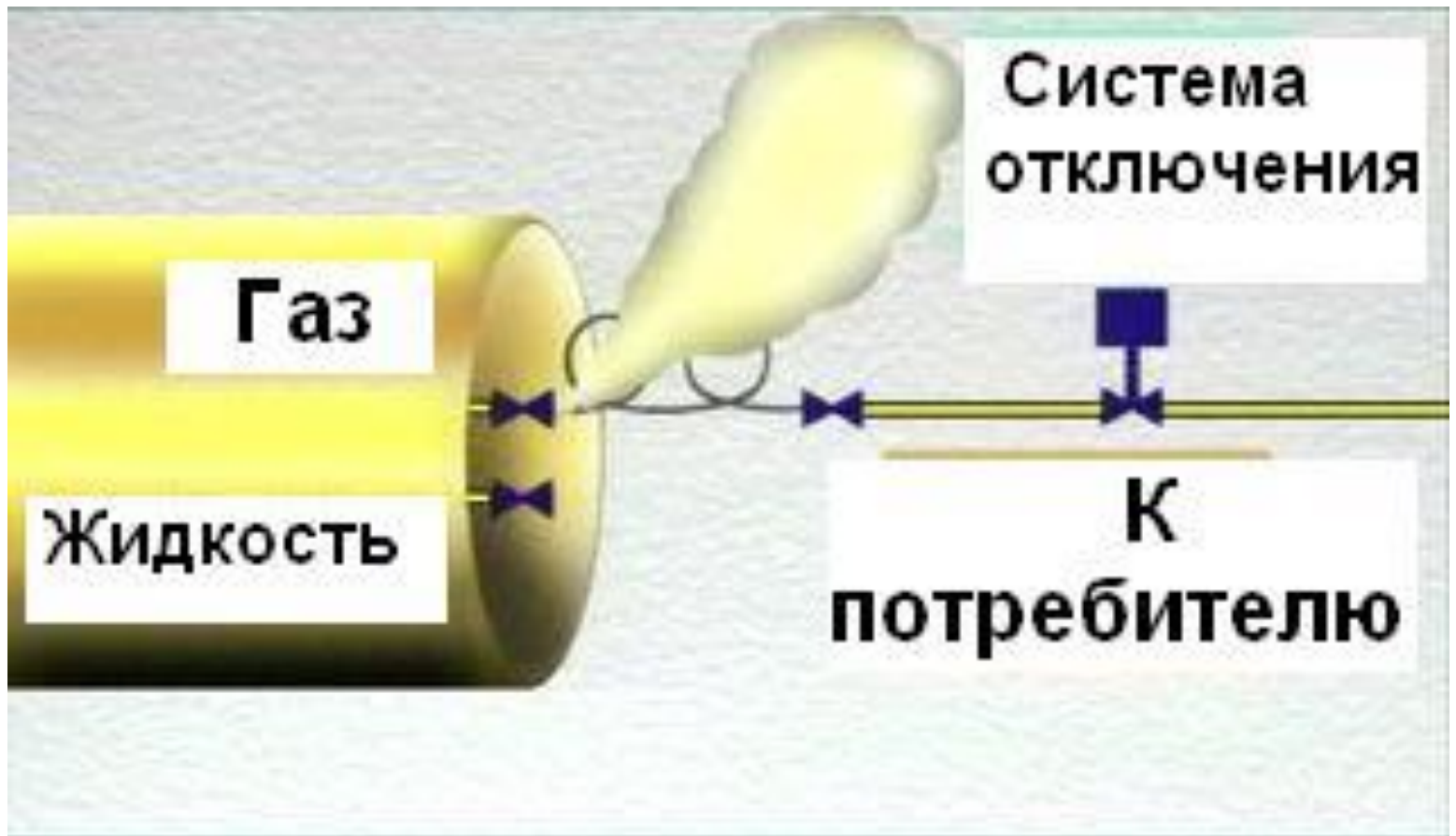


Правила ПБ 09-594-03,

п. 2.3.д

Проектная документация должна быть разработана по исходным данным на технологическое проектирование, выполненным с учетом результатов научно-исследовательских и опытных работ.







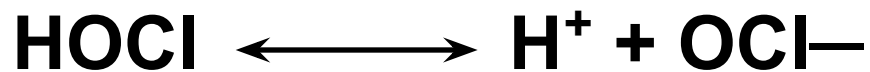
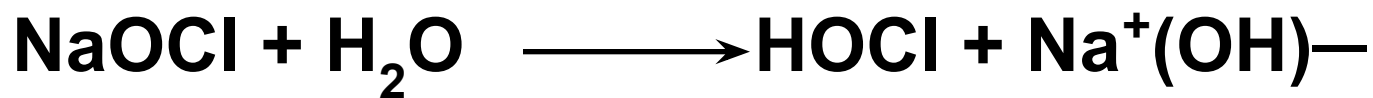


Содержание активного хлора в хлорсодержащих реагентах

| Дезинфицирующее средство | Химическая формула | Содержание активного хлора, % |
|--------------------------|--|--|
| Хлор | Cl_2 | 100 |
| Гипохлорит натрия | NaClO | растворы: химический – 10-16, электрохимический – до 0,8 |
| Диоксид хлора | ClO_2 | 263 |
| Гипохлорит кальция | $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ | товарный – 55-75 |
| Хлорная известь | $\text{Ca}(\text{ClO})_2 \cdot \text{CaO}$ | 30-35 |



Гипохлорит натрия





ПОБОЧНЫЕ ПРОДУКТЫ ДЕЗИНФЕКЦИИ ВОДЫ

- Все побочные продукты формируются в процессе взаимодействия дезинфектанта и органических веществ, находящихся в воде по естественным причинам.
- Тригалометаны формируются в хлорированной воде; впервые обнаружены в 1973 году.
- Хлороформ – наиболее распространенный побочный продукт дезинфекции; признан потенциальным канцерогеном.
- Широкое и тщательное токсикологическое исследование проведено в отношении побочных продуктов и, особенно, тригалометанов.
- Наличие и концентрация побочных продуктов в очищенной воде законодательно регулируется в США и других странах.



ХЛОР, ПОБОЧНЫЕ ПРОДУКТЫ ДЕЗИНФЕКЦИИ ВОДЫ И ЗДОРОВЬЕ НАСЕЛЕНИЯ

- Все риски, связанные с побочными продуктами дезинфекции воды, - малы и крайне неопределенны. Риск, связанный с концентрациями побочных продуктов, типичных для обычной питьевой воды, - очень мал.
- Дезинфекция – крайне важна для получения безопасной воды. Всемирная Организация Здравоохранения: “Риск, связанный с вредоносными микроорганизмами – несравнимо выше”.
- Критерии оценки альтернативных агентов дезинфекции:
 - Безопасность, надежность, эффективность и доступность;
 - Все без исключения дезинфицирующие агенты образуют побочные продукты дезинфекции, каковых известно более 600 наименований;
 - Побочные продукты хлорирования изучены лучше побочных продуктов других дезинфицирующих агентов.



РУКОВОДСТВО ВСЕМИРНОЙ ОРГАНИЗАЦИИ ЗДРАВООХРАНЕНИЯ ПО КАЧЕСТВУ ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ (2004 ГОД)

Уровни концентрации вредных веществ, при соблюдении которых вода считается безопасной, даже будучи употребляема на протяжении всей человеческой жизни

| ВЕЩЕСТВО | БЕЗОПАСНАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ |
|-----------------|------------------------------------|
| ХЛОР | 5 мг./литр |
| Тригалометаны: | |
| Бромдихлорметан | 0,06 мг./литр |
| Бромформ | 0,10 мг./литр |
| Хлороформ | 0,20 мг./литр |
| Дибромхлорметан | 0,10 мг./литр |



СТАНДАРТЫ КАЧЕСТВА ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ (США)

Предельно допустимая остаточная концентрация:

| | |
|------------------|---------------|
| Хлор | 4 мг/л |
| Хлорамины | 4 мг/л |

Предельно допустимая концентрация загрязнителей:

| | |
|-------------------------------|------------------|
| Тригалометаны (4 типа) | 0,08 мг/л |
| Галоацетатные кислоты | 0,06 мг/л |



ПРИМЕНЕНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ДЕЗИНФИЦИРУЮЩИХ АГЕНТОВ В СИСТЕМАХ ПОДГОТОВКИ ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ В США В 2007 ГОДУ

| Агент | Вес | Тенденция |
|--|------------|------------------|
| Газообразный хлор | 55% | сокращение |
| Гипохлорит натрия (доставка наливом) | 29% | рост |
| Гипохлорит натрия (производство на месте) | 8% | рост |
| Гипохлорит кальция | 7% | нет изменений |
| Хлорамины | 15% | нет изменений |
| Диоксид хлора | 8% | нет изменений |
| Озон | 7% | рост |
| Ультрафиолетовое излучение | 1% | рост |



Особенности гипохлорита натрия

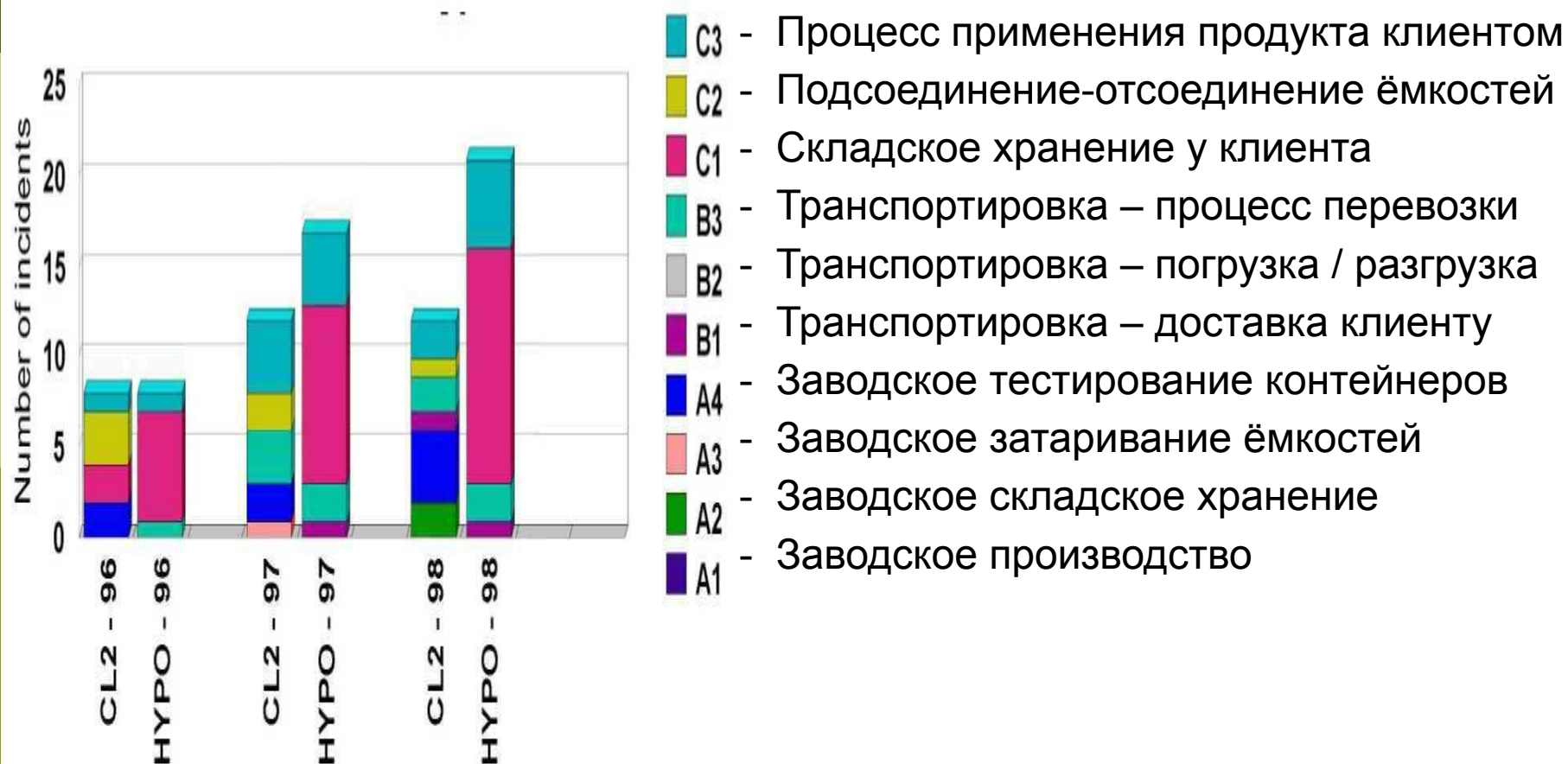
Основное преимущество концентрированного гипохлорита натрия - относительная безопасность при сливе, хранении и применении.

Особенности, которые необходимо учитывать при обращении с гипохлоритом натрия:

- выделение хлора при смешивании с кислыми растворами;
- постоянные газовыделения при хранении вследствие естественного разложения;
- высокая коррозионная активность.



Хлор и гипохлорит: сравнение по числу происшествий





Аварии и происшествия с ГИПОХЛОРИТОМ НАТРИЯ

| Дата | Место | Пос град авш их | Описание |
|----------|--|--------------------------|--|
| 05.10.07 | Франкфурт-на-Майне | 50 | По ошибке автоцистерну с соляной кислотой, разгрузили в емкость с гипохлоритом натрия (хлорный отбеливатель). Образовалось облако газообразного хлора. |
| 24.01.93 | Графство Чиппенхэм (Chippenham), Великобритания | 3 | На территории и в помещениях Центра Досуга произошел разлив 450 литров гипохлорита натрия и 40 литров соляной кислоты |
| 02.04.90 | Графство Норвич (Norwich), Великобритания | 1 | В результате случайной ошибки было применено несоответствующее технологии химическое вещество. Утечка одновременно и соляной кислоты и гипохлорита натрия привела к высвобождению хлора |
| 27.07.90 | Графство Манчестер (Manchester), Великобритания | 7 | Соляная кислота и гипохлорит натрия одновременно применены для водоподготовки в плавательном бассейне, прореагировали друг с другом и образовали хлор. Пары хлора распространились через вентиляционную систему. |
| 31.01.89 | г. Уэллс, графство Соммерсет (Wells, Somerset), Великобритания | 8 | Водитель автоцистерны совершил ошибку и подсоединил к своей цистерне неверный шланг. В результате полная цистерна соляной кислоты была выгружена в резервуар с гипохлоритом натрия |
| 14.10.88 | г. Кеттеринг, графство Нортантс (Kettering, Northants), Великобритания | 25 | По чьей-то ошибке гипохлорит натрия смешали с соляной кислотой. Образовался газообразный хлор. |



Аварии и происшествия с гипохлоритом натрия (2)

| Дата | Место | Пос град авш их | Описание |
|----------|---|--------------------------|--|
| 17.05.87 | Штат Филадельфия, США | 42 | Протечки в резервуарах соляной кислоты и гипохлорита натрия привели к образованию паров хлора. |
| 01.03.85 | г. Уэстмэлле (Westmalle) Бельгия | 25 | Соляную кислоту случайно привезли на промплощадку и смешали с остатками гипохлорита натрия, которые оставались в том резервуаре, куда разгрузили кислоту. Образовалось облако газообразного хлора. |
| 12.02.85 | г. Гомер-Сити (Homer City), США | 11 | Гипохлорит натрия прореагировал с серной кислотой в трубе системы слива. Образовалось облако газообразного хлора. |
| 20.11.84 | г. Слэйтуэйт, Графство Уэст Йоркшир (Slaithwaite, West Yorkshire), Великобритания | 29 | По ошибке хлорид железа разгрузили в емкость с гипохлоритом натрия (отбеливатель), что привело к образованию токсичного облака газообразного хлора |
| 06.09.84 | г. Хинкли (Hinckley), Великобритания | 43 | Произошло непреднамеренное смешение гипохлорита натрия и соляной кислоты в плавательном бассейне. |
| 12.02.79 | Кельн, Германия | 4 | Целый завод был эвакуирован, когда в резервуар, содержащий гипохлорит натрия разгрузили серную кислоту, в результате чего образовалось облако газообразного хлора |
| 08.03.70 | Кайзерслаутерн, Германия | 67 | Из-за протечки трубопровода произошло смешивание соляной кислоты и гипохлорита натрия в резервуаре хранения гипохлорита. Образовалось облако газообразного хлора |



Капитальные затраты, затраты на оборудование, на ремонт и обслуживание

| | Газообразный хлор | Гипохлорит натрия |
|---------------------------------------|--|--|
| Затраты крупных предприятий | Низкие | Высокие |
| Избыточность | Просто встроить в существующую систему | Дорого встроить в существующую систему |
| Легко организовать складское хранение | Легко хранить | Разлагается с течением времени |
| Регламентное обслуживание | Низкие | Низкие |
| Частота инспекций / тестирования | Регулярно | Регулярно |
| Срок жизни оборудования | Долгий (> 15 лет) | Короткий или средний для резервуара (от менее 5 до менее 10 лет) |
| Системная адаптивность | Может применяться в составе сложных систем | Применим только в простых системах |



Затраты, связанные с собственно химикатом

| | Газообразный хлор | Гипохлорит натрия |
|---|---|--|
| Активный хлор (%) | 100% чистого стойкого химического вещества | 12,5% по весу и объему разбавленного нестойкого химического вещества |
| Транспортные затраты | Ниже | Выше |
| Приемлемость для удаленных станций водоподготовки | Удобен | Дорог |
| Зависимость затрат от объема поставок | Удельные затраты падают с ростом расхода химического вещества | Удельные затраты растут с ростом расхода химического вещества |
| Доступность массовых поставок | Доступен. Автоцистерны, танкеры, бочки и баллоны | Для очень больших производственных мощностей доступность ограничена |



Доступность

| | Газообразный хлор | Гипохлорит натрия |
|------------------------------|---|--|
| Доступность | Легко доступен | Доступен |
| Складское хранение | Может храниться долгое время | Время хранения ограничено из-за разложения |
| Качество | Устойчиво высокое | О качестве можно говорить только для самого свежего продукта |
| Склады временного хранения | Склады временного хранения по всей стране | Нет складов временного хранения |
| Сезонность спроса | Высокий спрос летом | Высокий спрос летом |
| Управление запасами продукта | Простое и легкое управление запасами продукта | Управление запасами продукта м.б. как простым, так и трудным делом |



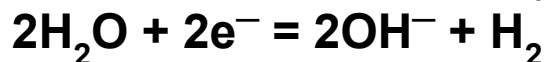
Электрохимический гипохлорит натрия

Процесс получения гипохлорита натрия электрохимическим способом основан на электролизе водных растворов поваренной соли (морской воды) и взаимодействии в растворе продуктов реакций, протекающих на катоде и аноде. При пропускании постоянного тока через водный раствор хлорида натрия:

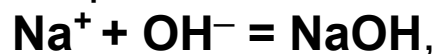
- на аноде выделяется свободный хлор, который растворяется в электролите с образованием хлорноватистой кислоты **HClO**:



- на катоде происходит разряд молекул воды с образованием водорода, выделяющегося из раствора в газовую фазу:



В межэлектродном пространстве ионы **Na⁺**, гидроксила **OH⁻** и хлорноватистая кислота **HClO** взаимодействуют с образованием гипохлорита натрия **NaClO**:





Преимущества Двуокиси хлора

- эффективный бактерицид широкого спектра действия;
- по сравнению с хлором более эффективен при борьбе с вирусами, поэтому на него возлагаются большие надежды при повторном использовании воды;
- убивает патогенные организмы, стойкие к хлору, например, капсулированные паразиты *Giardia* и *Cryptosporidium*;
- не вступает в реакцию с аммиачным азотом, первичными аминами;
- не вступает в реакции с окисляемыми органическими веществами и не образует тригалометаны;
- улучшает коагуляцию;
- эффективно разрушает фенолы, которые придают неприятный запах питьевой воде;
- эффективно удаляет железо и марганец; он превосходит в этом хлор, особенно когда железо и марганец входят в состав сложных химических соединений.

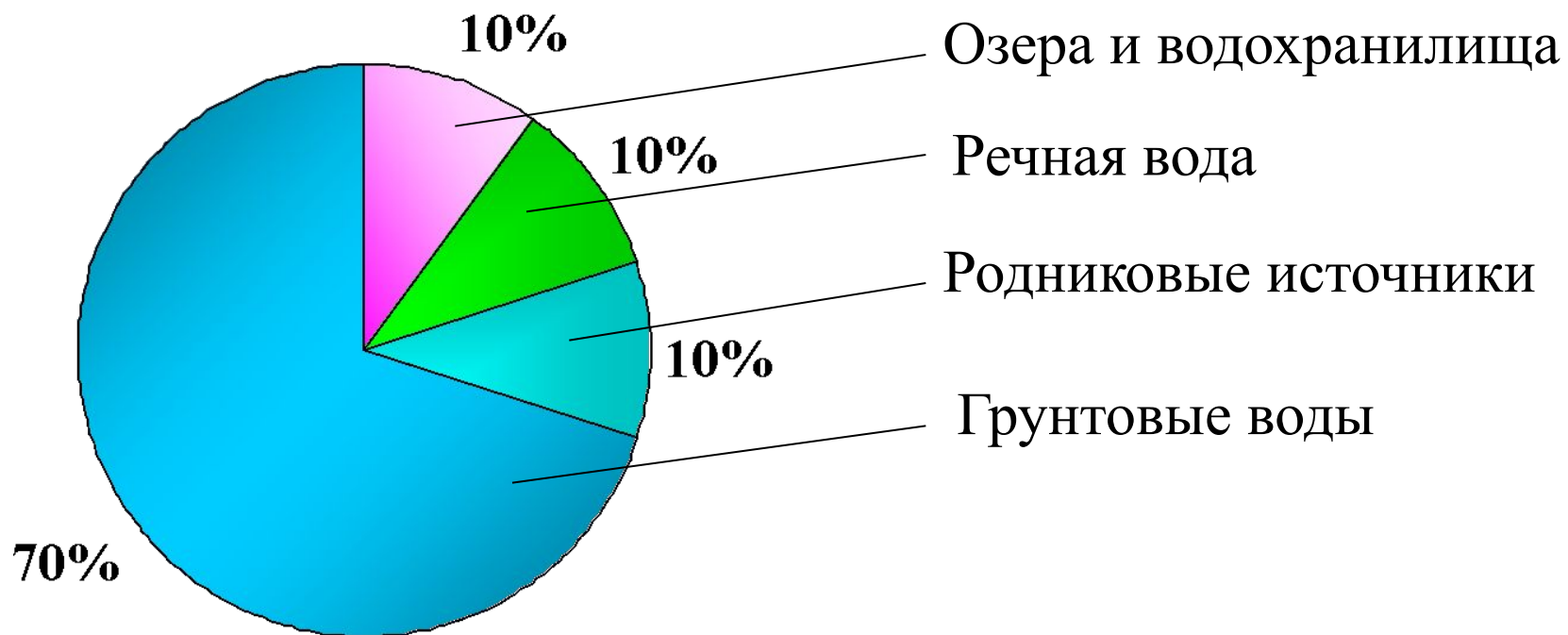


Недостатки Двуокиси хлора

- стоимость двуокиси хлора в несколько раз (6 – 9 раз) превышает стоимость хлора, что делает невозможным его использование в ряде случаев, особенно для экономически отсталых регионов, где и хлорирование – большая проблема;
- двуокись хлора не может перевозиться в виде сжатого газа и должна вырабатываться на месте;
- двуокись хлора, полученная некоторыми методами, может содержать значительное количество свободного хлора, что может свести на нет положительный эффект при использовании ее в качестве дезинфектанта, позволяющего избежать образование тригалометанов.

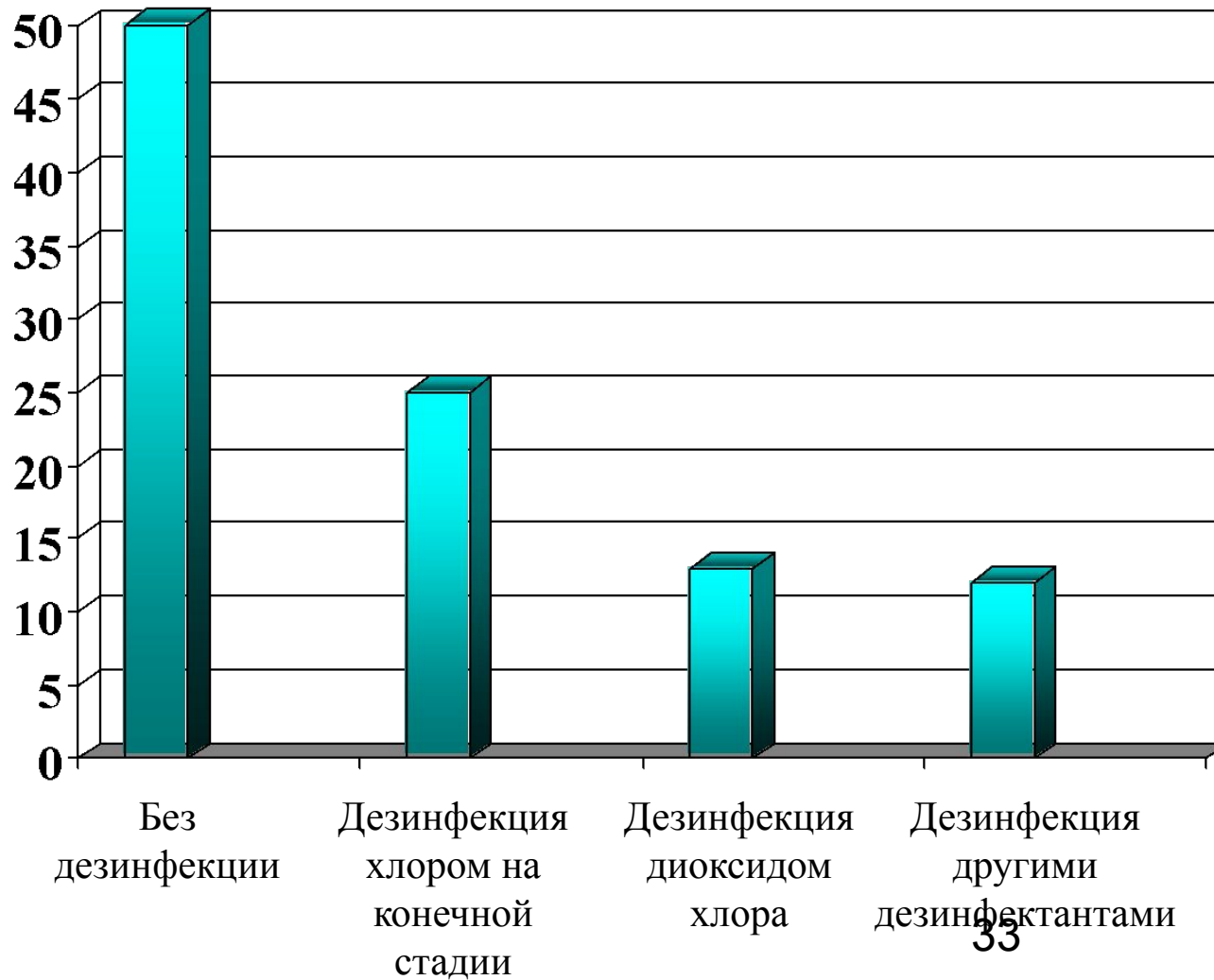


Структура водоисточников Германии





Процентное соотношение объемов воды, обрабатываемых различными дезсредствами в Германии





**БЛАГОДАРЮ ЗА
ВНИМАНИЕ,**

A handwritten signature in blue ink is centered on the page. The signature is stylized and appears to be the name 'Андрей' (Andrey).