

УДК 628.166

О НЕОБХОДИМОСТИ СТАНДАРТИЗАЦИИ ВЕЩЕСТВ ДЛЯ ОБЕЗЗАРАЖИВАНИЯ ВОДЫ (НА ПРИМЕРЕ ГИПОХЛОРИТА НАТРИЯ)

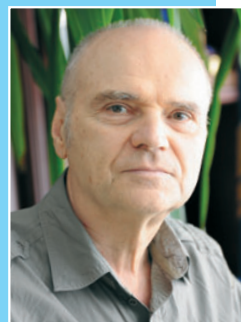
© 2015 г. В.И. Данилов-Данильян, О.М. Розенталь

ФГБУН «Институт водных проблем Российской академии наук», Москва

Ключевые слова: стандартизация, наилучшие доступные технологии, водоподготовка, гипохлорит натрия, обеззараживание, токсичные вещества, микробиологические примеси, атомно-абсорбционная спектрометрия.

Представлены результаты исследования в области стандартизации технических требований, предъявляемых к веществам, применяемым для обеззараживания воды. Работа выполнена на примере одного из наиболее широко используемых при водоподготовке продукта – гипохлорита натрия (ГХН, NaOCl). Проведено сравнение технических требований, установленных для современного ГХН действующим стандартом от 1976 г. ГОСТ 11086-76 «Гипохлорит натрия. Технические условия», с соответствующим европейским стандартом от 2013 г. EN 901:2013. Показано, что наиболее существенные различия требований к продукту касаются его состава, прежде всего в части ограничений содержания высокотоксичных элементов. Необходимость таких ограничений, отсутствующих в ГОСТ 11086-76, обусловлена тем, что эти элементы могут попадать в состав ГХН и создавать недопустимые риски на стадии его применения, например, при обеззараживании питьевой воды. Сделан вывод о том, что в указанном стандарте необходимо расширить перечень контролируемых элементов в ГХН, ограничив их состав уровнем достаточной безопасности и обеспечив тщательный анализ состава готового продукта. Поэтому техническим комитетом по стандартизации 409 в области охраны окружающей среды предусмотрен пересмотр технических требований, установленных ГОСТ 11086-76. Предполагается, что гарантией выполнения этих требований является отказ промышленности от методов синтеза ГХН хлорированием водных растворов гидроксида натрия и переход к современным электрохимическим методам с использованием наилучших доступных технологий.

Предполагаемое изменение состава ГХН должно обеспечить его конкурентоспособность не только на российском, но и на международном рынках, однако для этого потребуются изменения в ГОСТ 11086-76. Необходимые изменения в стандарте касаются замены устаревших требований к упаковке, маркировке, транспортировке и хранению продукта. С этой целью предполагается в новом стандарте установить правила, используемые международной Системой классификации опасности и маркировки химической продукции (СГС), а также действующими на международном уровне транспортными предписаниями.

В.И. Данилов-
Данильян

О.М. Розенталь

Стандарт, в соответствии с определением Всемирной торговой организации, устанавливает для всеобщего многократного использования общие принципы или характеристики, которые применяются к продукции, процессу или методу производства. При этом стандартизация обеззараживающих воду и дезинфицирующих веществ играет особо важную роль для общественной безопасности. Поскольку одним из важнейших веществ, применяющихся для обеззараживания воды, является гипохлорит натрия (ГХН, NaOCl), а регламентирующие показатели этого продукта в стандарте ГОСТ 11086-76 «Гипохлорит натрия. Технические условия» от 1976 г. не изменялись уже почти полвека, технический комитет по стандартизации ТК 409 «Охрана окружающей среды» в лице своего подкомитета ПК-1 счел необходимым его пересмотреть – выполнить работу, актуальность которой рассмотрена ниже.

Для лучшей оценки характера и значимости требуемых нововведений был исследован мировой опыт в области производства ГХН и регулирования показателей его качества. При этом обнаружилось, что полный объем производства продукта установить достаточно трудно в связи с тем, что значительную его часть получают электрохимическим способом по принципу «in situ», т. е. на месте непосредственного потребления [1–5]. По приблизительным данным на 2005 г. глобальный объем производства NaOCl составлял около 1 млн тонн в год с ежегодным приростом в 2,0–2,5 %.

Основной объем получаемого в промышленных целях ГХН расходуется для питьевой водоподготовки. Он применяется для обеззараживания воды перед подачей ее в распределительную сеть, для дезинфекции насосных станций и водонапорных башен, канализации, различных вспомогательных устройств. Другие многочисленные направления использования ГХН обусловлены тем, что, несмотря на свою высокую химическую активность, он безопасен при его применении в терапевтических дозах и ограниченных концентрациях. Уникальные свойства этого вещества как биоцида и антиоксиданта, не являющегося мутагенным, канцерогенным, аллергенным и тератогенным соединением, позволили широко использовать его в системах локальной водоочистки, пищевой промышленности, сельском хозяйстве, медицине и других областях, где особенно сложен процесс подавления активности патогенных микробиологических сред и токсикантов. Впечатляющие положительные результаты были получены во всех указанных сферах деятельности. К примеру, применение ГХН в животноводческой хирургической практике позволило сократить потери сельскохозяйственных животных в отдельных случаях на 20–30 %. Экономическая эффективность составила от 3 до 8 руб. на 1 руб. затрат.

Сферы применения ГХН отличаются большим разнообразием и зачастую относятся к области высоких технологий. В совокупности эти технологии образуют экономическое пространство, удобное для освоения малым бизне-

сом. Особая привлекательность этого пространства заключается и в том, что оно заполняется преимущественно производствами с высокой добавленной стоимостью. Возможно, что именно поэтому, учитывая высокую экономическую значимость ГХН, европейские производители продукта образовали в 2009 г. консорциум, участники которого договорились сотрудничать под руководством Arkema France. Они обеспечили подготовку регистрационного досье на ГХН, как того требует регламент известной производителям химической продукции системы REACH (Registration, Evaluation and Authorisation of Chemicals) [6–8], регулирующей производство и оборот всех химических веществ, включая их обязательную регистрацию.

К сожалению, все вышеуказанные возможности по использованию ГХН в недостаточной мере реализуются в хозяйственной практике России и других государств-членов СНГ. В этих странах, в т. ч. и в России, даже в питьевом водоснабжении использование ГХН «не дотягивает» до реальных потребностей. Ликвидация этого отставания могла бы иметь большое антикризисное значение.

Анализ положительной зарубежной практики позволяет выделить некоторые условия, которые могут быть недостаточны, но совершенно необходимы для достижения поставленной цели. Такова, прежде всего, жесткая стандартизация технических требований к продукту в соответствии с регламентом REACH, требующая использования современных инструментальных методов испытаний и измерений, в том числе с применением атомно-абсорбционных спектрометров. Эти приборы позволяют выполнять большой объем определений элементного состава ГХН, промежуточных и конечных продуктов, оценивать их состав, в частности, содержание токсичных металлов, которые могут оказаться в ГХН в недопустимом количестве, и исключить его использование в питьевом водоснабжении, медицине и животноводстве. Необходимы также микробиологические испытания, потребность в которых велика в области высоких технологий с применением NaOCl , включая и питьевое водоснабжение.

Возможность осуществлять полноценный контроль качества ГХН пока что имеют, как правило, только крупные компании, региональные и государственные химико-аналитические центры. Однако освоение новых технологий, отказ промышленности от методов синтеза ГХН хлорированием водных растворов гидроксида натрия и переход к современным электрохимическим методам синтеза с использованием наилучших доступных технологий, в частности, мембранных, требует безотлагательного решения проблемы инструментальной базы исследований. Например, с помощью центров совместного пользования, технопарков, действующих сертификационных лабораторий и т. д. Без современной инструментальной базы испытаний и измерений невозможно гарантировать качество ГХН,

произведенного с использованием наилучших доступных технологий. В свою очередь именно переход к таким технологиям в значительной степени стимулировал ТК 409 осуществить пересмотр принятого еще в 1976 г. стандарта ГОСТ 11086-76 «Гипохлорит натрия. Технические условия», требования которого явно не соответствуют уровню современного товарного конкурентоспособного продукта.

Для того чтобы продемонстрировать указанное несоответствие, ниже выполнено сравнение требований устаревшего, но все еще действующего в России и других государствах СНГ ГОСТа 11086-76 с соответствующими данными, установленными в его европейском нормативном аналоге. В качестве такого аналога принят немецкий национальный стандарт DIN EN 901:2013, который является адаптированной формой европейского стандарта EN 901:2013 «Химикаты, предназначенные для подготовки питьевой воды – гипохлорит натрия». Этот стандарт подготовлен Техническим комитетом Европейского Комитета по стандартизации CEN/TC 164 «Водоснабжение», секретариат которого находится при AFNOR (Французская национальная организация по стандартизации). Данные для сравнения приведены в табл. 1.

Как следует из табл.1, требования, устанавливаемые стандартами, значительны. Особенно это касается ограничений на содержание высокотоксичных элементов, определение концентрации которых в готовом продукте предполагается проводить по европейским и международным стандартам:

- EN 1233. Качество воды – определение хрома – способ атомно-абсорбционная спектрометрия;
- ISO 12846. Качество воды – определение ртути – способ атомно-абсорбционная спектрометрия (AAS) с обогащением или без;
- ISO 8288:1986. Качество воды – определение кобальта, никеля, меди, цинка, кадмия и свинца – пламенная атомно-абсорбционная спектрометрия.

Немецкий стандарт DIN EN 901:2013 в целом ориентирован на использование методик измерений, регламентированных международными стандартами ISO, тогда как в ГОСТ 11086-76 ссылки на такие документы вообще отсутствуют, как это представлено в табл. 2. Между тем, с целью обеспечения единства измерений ссылки на международные стандарты рекомендуются такими авторитетными международными организациями, как Европейская экономическая комиссия ООН (ЕЭК ООН), Организация экономического сотрудничества и развития (ОЭСР), Азиатско-Тихоокеанское экономическое сотрудничество (АТЭС), ВТО и Международная организация по стандартизации (ИСО). Игнорирование подобных рекомендаций ослабляет позиции нормативных документов как инструментов установления международных экономических отношений. В результате деятельность

Таблица 1. Сравнительные данные по составу товарного ГХН

ГОСТ 11086-76		DIN EN 901:2013	
Наименование показателя, ед. изм.	Норма для марки А	Наименование показателя, ед. изм.	Значение показателя
Внешний вид	Жидкость зеленовато-желтого цвета	Внешний вид	Желто-зеленая прозрачная жидкость
Коэффициент светопропускания, %	не менее 20	Коэффициент не регламентирован	Продукт должен быть визуально свободен от осадка и взвешенных веществ
Массовая концентрация активного хлора, г/дм ³	не менее 190	Массовая концентрация активного хлора, %	от 12 до 18
Массовая концентрация щелочи в пересчете на NaOH, г/дм ³	10–20	Содержание свободной щелочи	Содержание NaOH должно быть незначительным (п. 4.3)
Массовая концентрация железа, г/ дм ³	не более 0,02	Бромат натрия, г/кг активного хлора	не более 2,5
		Мышьяк (As), мг/кг активного хлора	не более 1
		Сурьма (Sb), мг/кг активного хлора	не более 20
		Кадмий (Cd), мг/кг активного хлора	не более 2,5
		Хром (Cr), мг/кг активного хлора	не более 2,5
		Свинец (Pb), мг/кг активного хлора	не более 15
		Ртуть (Hg), мг/кг активного хлора	не более 3,5
		Никель (Ni), мг/кг активного хлора	не более 2,5
		Селен (Se), мг/кг активного хлора	не более 20

бизнеса стран СНГ в области производства и применения ГХН «выпадает» из международного нормативного пространства по многим позициям. Этому способствует и то, что возраст стандартов, регламентирующих методики измерений в базе ГОСТ 11086-76, недопустимо велик – практически все документы этой базы морально устарели (табл. 2). В результате ГОСТ 11086-76, даже несмотря на введенные в него уточнения, консервирует технологическое и техническое отставание экономики России и других стран

СНГ в области производства и применения ГХН. Это сопровождается ощутимыми экономическими потерями.

Таблица 2. Данные по составу нормативных баз сравниваемых стандартов

ГОСТ 11086-76	DIN EN 901:2013
ГОСТ 12.4.121-83	ISO 6206:1979-02
ГОСТ 1770-74	ISO 3165:1976-06
ГОСТ 3118-77	DIN EN ISO 12846:2012-08
ГОСТ 4517-87	EN ISO 11969:1997-01
ГОСТ 4919.1-77	EN ISO 3696:1995-08
ГОСТ 6709-72	EN 14805:2008-10
ГОСТ 10555-75	DIN EN 12331:2013-09
ГОСТ 10929-76	DIN ISO 5725-2:2002-12
ГОСТ 14192-96	EGV 1272/2008:2008-12-16
ГОСТ 18300-87	ISO 9965:1993-07
ГОСТ 19433-88	ISO 8288:1986-03
ГОСТ 25336-82	DIN ISO 3696:1991-06
ГОСТ 25794.1-83	
ГОСТ 25794.2-83	

Использование наилучших доступных технологий ГХН обеспечит конкурентоспособность этого продукта не только на российском, но и на международном рынках, но для этого необходимы изменения в ГОСТ 11086-76, способные заинтересовать зарубежных потребителей, а именно – изменения требований к упаковке, маркировке, транспортировке и хранению продукции. В действующем стандарте перечисленные процедуры регламентированы следующими документами: ГОСТ 14192-96 Маркировка грузов; ГОСТ 17527-2003 Упаковка. Термины и определения; ГОСТ 21140-88 Тара. Система размеров; ГОСТ 19433-88 Грузы опасные. Классификация и маркировка. Расхождения с DIN EN 901 этих документов многочисленны и существенны, начиная с пиктограмм, приведенных в немецком стандарте.

Знаки, использованные в DIN EN 901, заимствованы из согласованной на глобальном уровне Системы классификации опасности и маркировки химической продукции, СГС (Globally Harmonized System for Classification and Labeling of Hazardous Chemicals, GHS). Принятие в свое время СГС стало одним из оснований для создания системы REACH (Регламент ЕС № 1907/2006). Именно с СГС тесно связаны решения по разработке паспортов безопасности для опасных химических веществ. На базе требований СГС разработан Регламент ЕС/1272/2008 от 16 декабря 2008 г. по классификации, упаковке и маркировке химических веществ и их смесей. Учет этого необходим и в ГОСТ 11086-76.

Еще одной важной частью стандарта DIN EN 901 являются транспортные предписания:

– RID (Правила международной перевозки опасных грузов по железной дороге Положение о международных железнодорожных перевозках опасных грузов (Regulations concerning the International Carriage of Dangerous Goods by Rail), ADR (Европейское соглашение о международных перевозках опасных грузов автомобильным транспортом (Accord européen sur le transport des marchandises Dangereuses par Route): класс 8, классификационный код С 9, группа упаковки II или III;

– IMDG (Международный код перевозки опасных грузов морским транспортом, (International Maritime transport of Dangerous Goods), класс 8;

– IATA (Международный союз воздушного транспорта (International Air Transport Association), класс 8.

В DIN EN 901 для ГХН приводится код HS Международной гармонизированной системы описания и кодирования товаров (Harmonized commodity description and coding system) (2828.9000) и UN-номер Комитета Организации Объединенных Наций по перевозке опасных грузов (1791).

Ничего этого нет в ГОСТ 11086-76. Поэтому не только в части установления технических требований, но также и в отношении регулирования вопросов упаковки, маркировки, транспортировки и хранения ГОСТ 11086-76 является отсталым документом, не учитывающим многие важные изменения, произошедшие в этой сфере в последние годы. При этом состав нормативной базы ГОСТ 11086-76 переполнен устаревшими документами и полным отсутствием ссылок на региональные и международные стандарты. Эти факты требуют кардинальных изменений, что свидетельствует об актуальности пересмотра указанного стандарта.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные выше замечания позволили установить, что ГОСТ 11086-76 характеризуется значительными и многочисленными расхождениями с подходами и нормами международного уровня. В современных условиях это становится барьером на пути развития технологий промышленного производства и применения ГХН в питьевом водоснабжении, а также в развитии многих высоких технологий, основанных на использовании NaOCl. Устранение недостатков этого стандарта, его пересмотр позволит сделать прорывные шаги в развитии технологии ГХН, в способах его применения в водоподготовке и в создании ряда современных технологий с высокой добавленной стоимостью. Чтобы добиться реальных экономических результатов, необходимо внести в стандарт ГОСТ 11086-76 «Гипохлорит натрия. Технические условия» целый ряд принципиальных изменений.

В составе производственного ГХН необходимо изменить перечень контролируемых компонентов, включив в него As, Sb, Se, Cr, Pb, Hg, Ni, Cd, т. е. элементы первого и второго классов опасности, которые могут попадать в состав продукта и создавать недопустимые риски на стадии его применения. Указанный

перечень подлежащих контролю элементов и ориентация на использование ГХН в сферах высоких технологий должны сочетаться с соответствующими изменениями арсенала средств испытаний и измерений, в частности, с использованием методов атомно-абсорбционной спектроскопии.

Необходимо, чтобы регламентирующий требования к ГХН стандарт предусматривал связь с Системой классификации опасности и маркировки химической продукции (СГС), REACH, Международной гармонизированной системой описания и кодирования товаров, Химической реферативной службой CAS, что обеспечит полный перечень идентификационных признаков ГХН, необходимых в международных экономических отношениях.

Новый стандарт должен регламентировать правила транспортных предписаний, установленных Соглашением о международных железнодорожных перевозках опасных грузов, Европейским соглашением о международных перевозках опасных грузов автомобильным транспортом, а также отвечать системе международного кодирования опасных грузов, перевозимых морским и воздушным транспортом.

Все эти вопросы должны получить адекватное и очевидное решение в новом стандарте на безопасный и конкурентоспособный ГХН, полученный на основе наилучших доступных технологий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Черкасов С.В. Гипохлорит натрия. Свойства, теория и практика применения. Режим доступа: <http://wwotec.ru/index.php?id=410>.
2. Handbook of Detergents, Part F: Production / Edited by U. Zoller, co-editor P. Sosis. Surfactant Science Series. CRC Press, 2009. Vol. 142. 593 p.
3. Hypochlorite Bleaches. Chemical Economics Handbook. IHS, 2012.
4. Myers R.L. The 100 Most Important Chemical Compounds: A Reference Guide. Westport: Greenwood Press, 2007. P. 260.
5. Ratnayaka D.D., Brandt M.J., Johnson M. Twort's Water Supply. 6-th edition. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2009. P. 439–441.
6. Ronco C., Mishkin G.J. The History of Hypochlorite // Disinfection by Sodium Hypochlorite: Dialysis Applications. Contributions to nephrology, Vol. 154. Karger Publishers, 2007. P. 7–8.
7. Weisblatt J. Sodium Hypochlorite // Chemical Compounds / Project editor Charles B. Montney. Thomson Gale, 2006. P. 759–763.
8. White's Handbook of Chlorination and Alternative Disinfectants / Black & Veatch Corporation. 5-th edition. Hoboken: John Wiley & Sons, 2010. P. 452–571.

Сведения об авторах:

Данилов-Данильян Виктор Иванович, д-р экон. наук, профессор, член-корреспондент РАН, директор, ФГБУН «Институт водных проблем Российской академии наук» (ИВП РАН), 119333, Россия, Москва, ул. Губкина, 3; e-mail: tina@aqualaser.ru

Розенталь Олег Моисеевич, д-р техн. наук, профессор, главный научный сотрудник, ФГБУН «Институт водных проблем Российской академии наук» (ИВП РАН), 119333, Россия, Москва, ул. Губкина, 3; e-mail: mos@mirq.ru