

ВЗГЛЯД

НАИЛУЧШИЕ
ДОСТУПНЫЕ
ТЕХНОЛОГИИ
ВОДОСНАБЖЕНИЯ И ВОДООТВЕДЕНИЯ

НЕВОЗМОЖНО

Тема номера:

ИННОВАЦИОННОЕ РАЗВИТИЕ

ВОДОПОДГОТОВКА

ВОДОСНАБЖЕНИЕ

ВОДООТВЕДЕНИЕ

ОЧИСТКА
СТОЧНЫХ ВОД

**МОДЕРНИЗИРУЙТЕ
ИНЖЕНЕРНЫЕ СИСТЕМЫ
ВМЕСТЕ С GRUNDFOS**

Grundfos. Технология свободы.

www.grundfos.ru

Филиал в Москве: (495) 737-30-00



Отечественное оборудование в сфере импортозамещения электролизных установок крупнотоннажного производства гипохлорита натрия для обеззараживания питьевых и сточных вод

Фесенко Л.Н.¹,
д-р техн. наук, проф.
кафедры «Водное хозяйство,
инженерные сооружения
защиты окружающей
среды» Южно-Российского
государственного
политехнического
университета (НПИ)
им. М.И. Платова, директор
ООО НПП «ЭКОФЕС»

Скрябин А.Ю.²,
канд. техн. наук,
доц. кафедры «Водоснабжение
и водоотведение»
Ростовского государственного
строительного университета,
зам. генерального директора
ОАО «ПО Водоканал»
г. Ростов-на-Дону
по технической политике

Игнатенко С.И.³,
канд. техн. наук, зам.
директора ООО НПП
«ЭКОФЕС» по научной работе

Пчельников И.В.⁴,
аспирант кафедры «Водное
хозяйство, инженерные
сооружения защиты
окружающей среды» ЮРГПУ
(НПИ) им. М.И. Платова

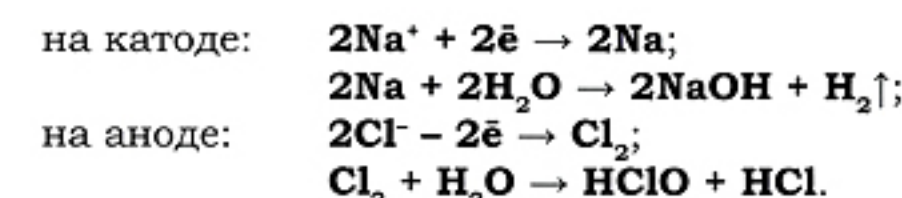
Традиционно проблема санитарно-эпидемиологической безопасности питьевой воды решается хлорированием, которое продолжает оставаться самым распространенным в мире способом обеззараживания воды в силу своей санитарно-гигиенической надежности, пролонгированности бактерицидного действия, относительной простоты и экономичности. За исключением диоксида хлора дезинфицирующее действие всех хлорных реагентов (газообразного хлора, хлорной извести, гипохлоритов, хлораминов и др.) основано на механизме, суть которого заключается в том, что при введении в воду все они образуют хлорноватистую кислоту, оказывающую непосредственное окисляющее и антимикробное действие. Однако при использовании жидкого хлора бесспорной остается проблема его транспортировки через населенные территории и хранение многотонных запасов на водоочистных станциях, многие из которых уже стали опасно соседствовать с расширяющейся городской жилой застройкой. Опасность использования жидкого хлора (2-й класс опасности), а также невозможность соблюдения водоканалами ряда положений Федеральных норм и правил в области промышленной безопасности «Правила безопасности производств хлора и хлорсодержащих сред» (от 20.11.2013 г. № 554) привели традиционную хлорную технологию дезинфекции питьевой воды в тупиковую ситуацию. Решением проблемы может быть либо перенос водоочистной станции в более безопасное место (по сути – строительство новой за городской чертой), либо отселение жителей за пределы опасной зоны (не менее 1000 м от места хранения контейнеров согласно п. 7.1.14 «Санитарно-защитные зоны и санитарная классификация предприятий, сооружений и иных объектов» СанПиН 2.2.1/2.1.1.2000-03), или перевод станции на менее опасный дезинфектант, сочетающий положительные качества хлорирования и отсутствие его недостатков.

С точки зрения эпидемиологической безопасности централизованного водоснабжения все хлорсодержащие реагенты одинаково надежны и эффективны. Как следствие, при выборе конкретного реагента преимущества применения жидкого хлора, диоксида хлора, хлорамина, «влажной газовой смеси оксидантов», высоко- или низкоконцентрированного гипохлорита натрия и т.д. следует искать не в каком-то супербактерицидном эффекте дезинфектанта, а в безопасности его доставки и хранения, технологичности применения, образовании и количестве побочных отходов при производстве продукта (гипохлоритов, диоксида хлора, хлоркаустиковая мембранная технология генерирования «оксидантов») на месте его использования, сроках и условиях сохранения рабочих характеристик продукта, а также стоимости поставляемого хлорсодержащего реагента или аппаратов, производящих его непосредственно на площадке водоочистных сооружений.

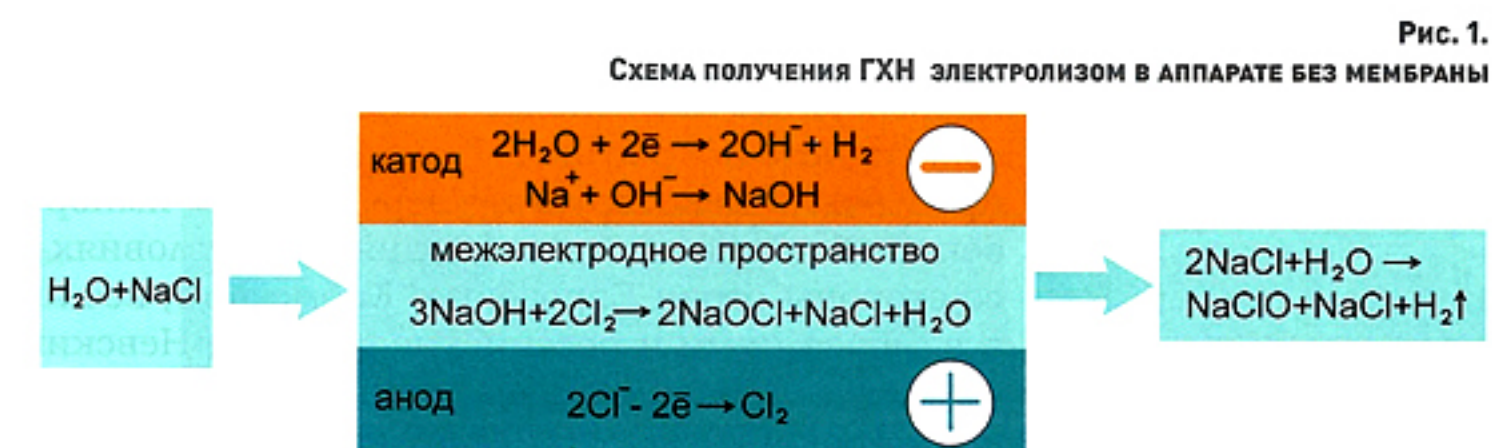
Мировой опыт научного поиска альтернативных жидкому хлору дезинфектантов обозначил, а в дальнейшем и подтвердил на практике перспективность применения для обеззараживания воды низкоконцентрированного электролитического гипохлорита натрия (ГХН), производимого на месте потребления в нужном количестве путем электролиза поваренной соли.

Процесс получения низкоконцентрированного ГХН достаточно изучен и широко применяется в практике обеззараживания во всех развитых странах, как на водоочистных станциях небольшой производительности, так и на сооружениях подготовки многих тысяч кубических метров питьевой воды в сутки.

Производство ГХН осуществляется методом электролиза водного раствора хлористого натрия NaCl (поваренной соли). Наиболее простым и распространенным является электролиз солевого раствора без мембранного (или диафрагменного) разделения электродного пространства. При этом электролизер выполняется в виде емкости с размещенными в ней электродами (анод и катод). При прямом электролизе раствора NaCl протекают реакции:



Выделившийся в результате реакции гидроксид натрия взаимодействует с хлорной и хлорноватистой кислотами с последующим образованием в смеси хлорида и гипохлорита натрия (рис. 1). Суммарную реакцию можно записать:



¹ Фесенко Лев Николаевич, тел.: (86352) 55-3-34, e-mail: 65613@mail.ru
² Скрябин Александр Юрьевич, тел.: (863)83-14-08, e-mail: skryabin@rvdk.ru.
³ Игнатенко Сергей Иванович, телефон: (86352) 6-05-07, e-mail: 65613@mail.ru
⁴ Пчельников Игорь Викторович, телефон: (86352) 55-33-4, e-mail: pchelnikov.igor@mail.ru

Таблица.
Физико-химические показатели соли по ГОСТ Р 51574-2000 и ее ориентировочная стоимость

Наименование показателя	Норма в пересчете на сухое вещество для сорта			
	экстра	высшего	первого	второго
1. Массовая доля хлористого натрия, %, не менее	99,70	98,40	97,70	97,00
2. Массовая доля кальций-иона, %, не менее	0,02	0,35	0,50	0,65
3. Массовая доля магний-иона, %, не более	0,01	0,05	0,10	0,25
4. Массовая доля сульфат-иона, %, не более	0,16	0,80	1,20	1,50
5. Массовая доля калий-иона, %, не более	0,02	0,10	0,10	0,20
6. Массовая доля оксида железа (III), %, не более	0,005	0,005	0,010	0,010
7. Массовая доля сульфата натрия, %, не более	0,02	не нормируется		
8. Массовая доля не растворимого в воде остатка, %, не более	0,03	0,16	0,45	0,85
9. Массовая доля влаги, %, не более, для соли:				
выварочной	0,10	0,70	0,70	–
каменной	–	0,35	0,35	0,35
самосадочной и садочной	–	3,20	4,00	5,00
10. pH раствора	6,5–8,0	не нормируется		
11. Ориентировочная стоимость, руб/кг, от	10–11	6,5–7,0	3,5	3,0

До некоторого времени сдерживающим фактором развития отечественных установок по получению низкоконцентрированного ГХН являлась их невысокая производительность по вырабатываемому активному хлору, вследствие чего водоочистные станции столкнулись с дилеммой: либо установка пакета, состоящего из десятков параллельно работающих мелких электролизеров, либо приобретение более производительных единичных импортных дорогостоящих аппаратов.

В России самые мощные электролизные установки работают в городах: Санкт-Петербург (водопроводные станции «Северная», 3,5 т и «Южная», 4,5 т по эквиваленту хлора в сутки, производство фирмы «NEWTEC»); Иваново (две установки по 680 кг/сут, фирма «GRUNDFOS/ALLDOS»); Набережные Челны (в монтаже два электролизера НСТ-1500 по 680 кг эквивалентного хлора в сутки производства «Severn Trent De Nora»); Уфа (Северный инфильтрационный водозабор, три установки по 113 кг/сут, фирма «Wolles & Tiegnan»). Потребители иностранных технологий попадают в неизбежную зависимость от зарубежного сервиса и ремонта, а также от поставок импортных комплектующих и расходных материалов (прежде всего, крайне дорогих окисно-иридиево-рутениевых титановых анодов с гарантийным сроком эксплуатации металлооксидного покрытия 1–2 года), что вызывает серьезные финансовые проблемы и некоторую неуверенность у импортоприобретателей, особенно обострившуюся в сегодняшних условиях нарастающих санкций со стороны стран Евросоюза. Кроме того, все иностранные компании, а вслед за ними и российские фирмы («Невский Кристалл», «Юпитер», «РутТех», «Аквахим» и др.) при производстве гипохлорита используют глубокоумягченную воду и специальную соль (таблетированную

или марки «Экстра», в крайнем случае – высшего сорта), не содержащую кальция и магния, что удорожает процесс на 30–40 %. И если воду нетрудно умягчать на месте ее использования (как правило, электролизные станции зарубежного образца поставляются только в комплекте с Na-катионитовыми фильтрами), то соль марки «Экстра» в России не производится (ближайший поставщик – белорусская «Мозырьсоль») и ее цена в 3–5 раз выше украинской «Артемсоль», астраханской, палестинской и др. (см. табл.).

Начиная с 2008 г., российский производитель (ООО НПП «ЭКОФЕС», г. Новочеркасск) в жесткой конкурентной борьбе с иностранными производителями начал осваивать рынок электролизных установок многотоннажного производства низкоконцентрированного ГХН на крупных станциях подготовки питьевой воды. Успешное продвижение высокопроизводительных отечественных электролизеров в сфере обеззараживания воды стало возможным лишь с учетом требований водоканалов на использование максимально дешевого и доступного сырья (поваренная соль не выше I сорта), а также гарантируемый поставщиком сервис и, в случае неспособности обслуживающего персонала, устранение производителем оборудования в кратчайшие сроки непредвиденных остановок оборудования, возникших аварийных ситуаций или последствий форс-мажорных обстоятельств.

При сравнительной схожести в мировой практике технологий электролитического получения гипохлорита натрия, конкурентоспособность электролизной установки, а следовательно, перспективы ее качественного импортозамещения и широкомасштабного применения определяют (в основном):

1. Возможность применения соли любого качества.
2. Энергосбережение.
3. Затраты на подготовку воды (удаление ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^-) для приготовления солевых растворов.
4. Безотходность и экологичность технологического цикла, исключающие проведение дополнительных природоохранных мероприятий.
5. Безопасность, надежность и антитеррористическая устойчивость производства ГХН.

Технология производства ГХН, основанная на этих принципах, впервые внедрена в России в 2008 г. на очистных сооружениях Центрального водопровода г. Ростова-на-Дону. Эта электролизная станция, на тот момент являвшаяся второй по мощности после сооружений Санкт-Петербурга, была оборудована 4 установками «Хлорэфс» УГ-25МК-250 производства ООО НПП «ЭКОФЕС» производительностью 250 кг/сут по активному хлору каждая (рис. 2) [1].



Рис. 2.
Четыре электролизных установки «Хлорэфс» УГ-25МК-250
производительностью 250 кг/сут по активному хлору
каждая для обеззараживания
питьевой воды (г. Ростов-на-Дону)

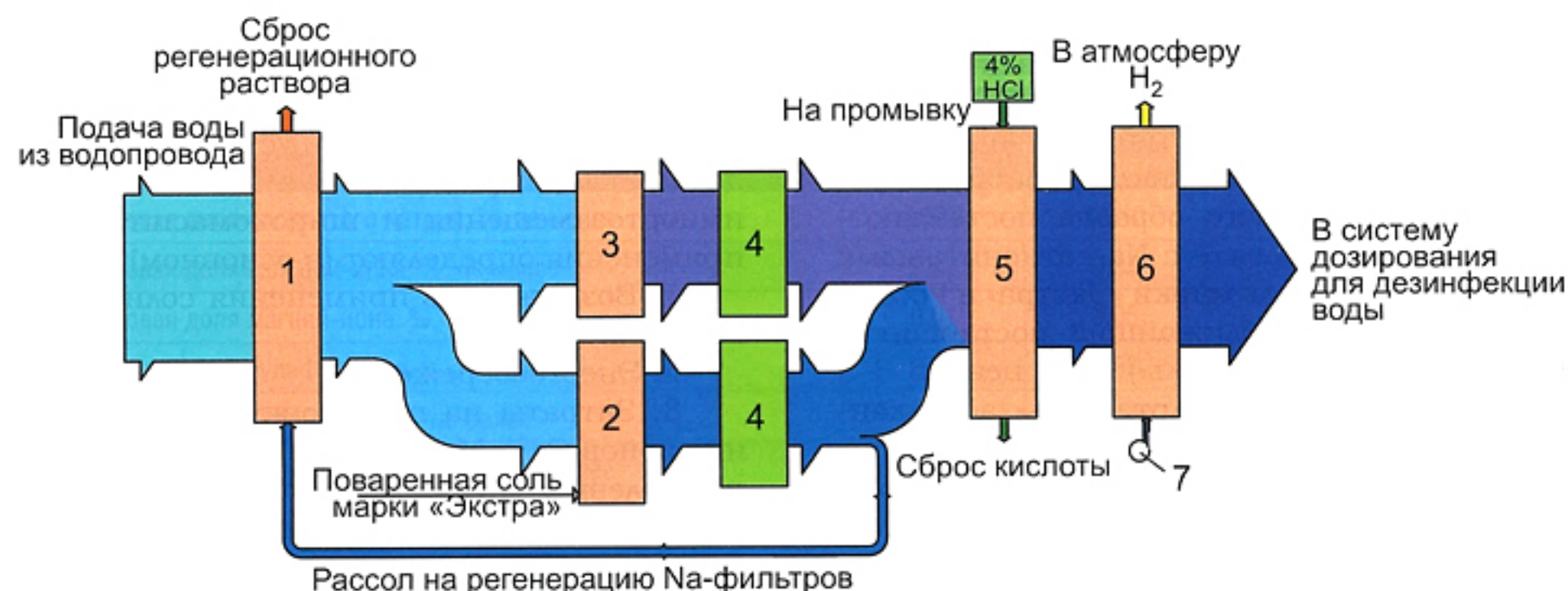
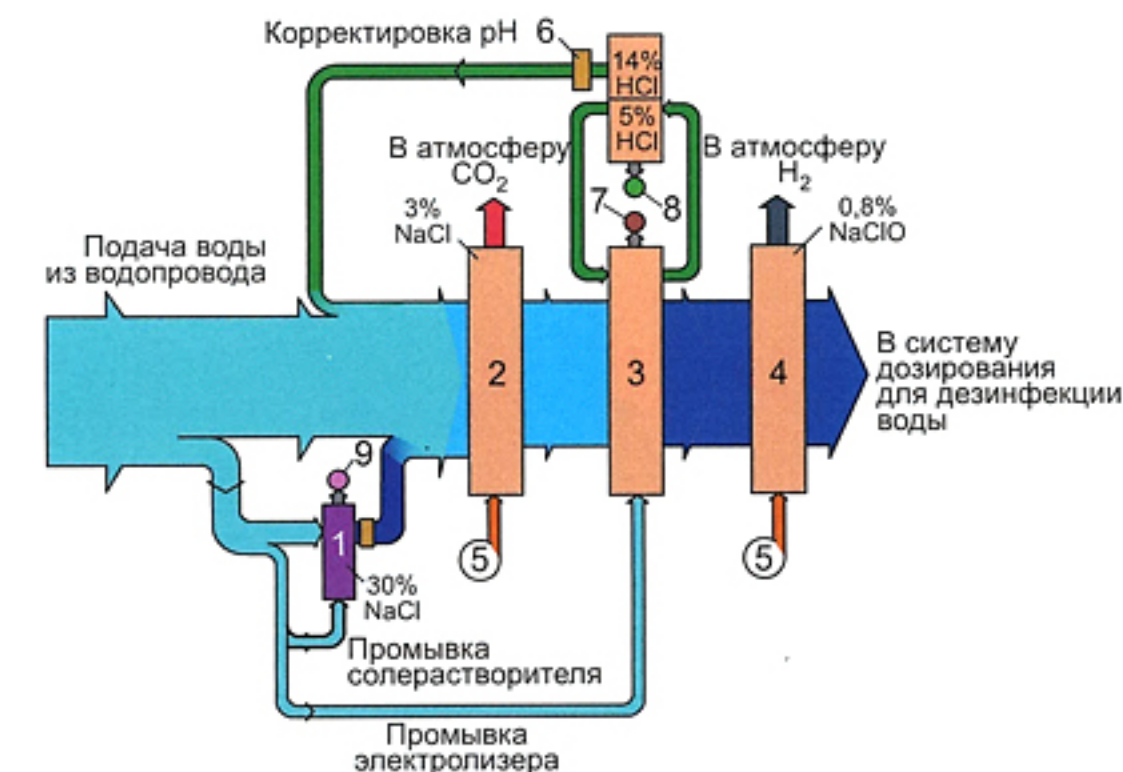


Рис. 3. Технологическая схема получения ГХН в установках «Newtec»
 1 – Na-катионитовый фильтр;
 2 – солерастворитель;
 3 – емкость умягченной воды;
 4 – насосы;
 5 – электролизер;
 6 – емкость для хранения гипохлорита натрия;
 7 – вентилятор

Надежность и долговечность аппаратов генерирования ГХН обеспечивается и напрямую зависит от эффективности мероприятий, направленных на минимизацию образования отложений карбоната кальция на поверхности катода электролизера. Незнание или несоблюдение особенностей технологии при подготовке воды, используемой для растворения соли, приводят к перегреву и деформации покрытой отложениями электродной системы, разрушению дорогого оксидно-рутениевого (иногда иридиевого) покрытия, увеличению напряжения и падению концентрации активного хлора в получаемом продукте. На скорость роста катодных отложений влияет качество соли: концентрация в ней примесей в виде сульфатов, ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} (жесткости), а также гидрокарбонатов HCO_3^- . Использование в зарубежных технологиях наилучшей по чистоте соли категории «Экстра» (см. таблицу), вовсе не исключает необходимость предварительного глубокого умягчения воды (особенно с высокой карбонатной жесткостью), используемой для растворения. В иностранных установках последнее достигается Na-катионированием, что не только усложняет и удорожает производство ГХН, но и создает проблему утилизации или захоронения высококонцентрированных хлоридных кальциево-магниевых отработанных регенерационных растворов. Технологическая схема приготовления раствора ГХН с электролизерами NT-40000 компании «NEWTEC» (по данным [2]) представлена на рис. 3.

Технически более простым и безотходным, а экономически менее затратным решением, позволяющим использовать соль любой марки, будет декарбонизация воды, впервые предложенная и реализуемая на отечественных установках «Хлорэфс». Декарбонизация осуществляется подкислением воды соляной кислотой до pH = 4,0–4,3 (при этом бикарбонат- и карбонат-ионы полностью переходят в CO_2) и последующей отдувкой свободной углекислоты в дегазаторе пленочного, барботажного, вакуумно-эжекционного или иного типа (рис. 4).

Рис. 4. Технологическая схема получения ГХН в установках «Хлорэфс»:
 1 – солерастворитель;
 2 – декарбонизатор;
 3 – электролизер;
 4 – накопитель ГХН;
 5 – вентилятор;
 6 – насос-дозатор;
 7 – отвод промывной воды;
 8 – возврат отработанной кислоты в солерастворитель;
 9 – отвод промывной воды солерастворителя в оборудование повторного использования



Поскольку тенденция дальнейшего развития производства электролизных установок направлена на увеличение их мощности, то она потребовала включения в общую технологическую схему получения ГХН и узлов очистки с повторным использованием производственных отходов и стоков (с выводом из материального баланса и утилизацией нерастворимой фазы), образующихся в процессах:

- кондиционирование воды (умягчении), используемой для растворения соли;
- промывка сатураторов (солерастворителей);
- кислотная промывка электролизеров от катодных отложений;
- промывка песчаных фильтров тонкой очистки насыщенного солевого раствора и отстойной возвратной воды от промывки сатураторов.

Вопросы экологической безопасности впервые были полностью решены на самой мощной в России (и второй в мире) электролизной станции (7 т/сут по активному хлору) на Александровских ВОС г. Ростова-на-Дону (рис. 5).

Рис. 5. Электролизная станция на Александровских ОСВ с семью установками «Хлорэфс» производительностью 7 т/сут по эквиваленту хлора для обеззараживания питьевой воды г. Ростова-на-Дону

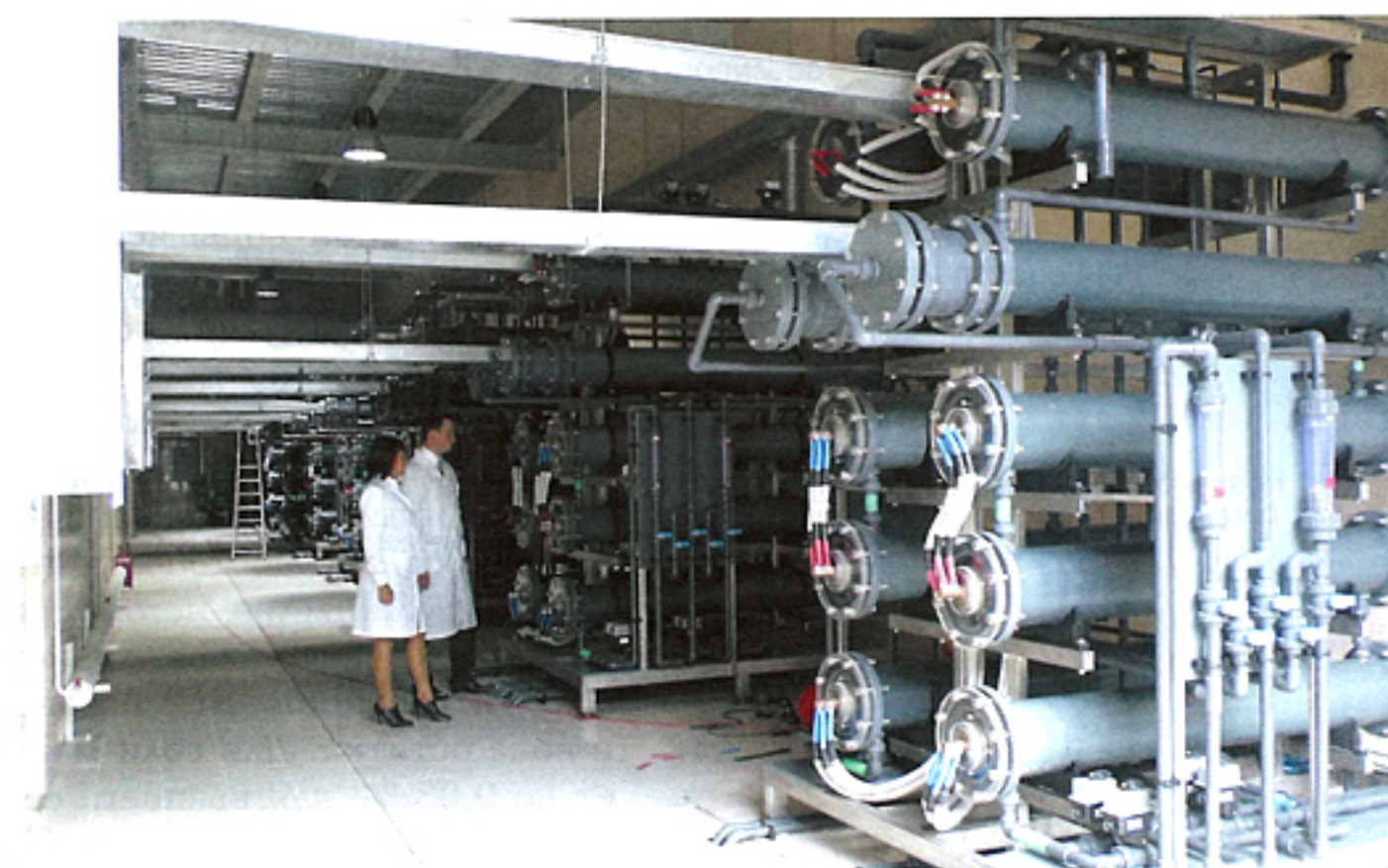




Рис. 6. Узел кислотной декарбонизации рабочего солевого раствора на Александровских ОСВ г. Ростова-на-Дону

Во-первых, для исключения образования стоков, сопровождающих Na-катионитовое умягчение (около 200 м³/сут отработанных взрыхляющих, регенерационных и отмывочных вод) ООО НПП «ЭКОФЕС» принята полностью безотходная и экологически чистая декарбонизация 3 % солевого раствора с отдувкой свободной углекислоты в пленочном дегазаторе с насадкой из колец Рашига, остаточное СО₂ в электролите не более 3–4 мг/л (рис. 6) [3, 4]. Во-вторых, проблема использования низкосортной соли решена применением сатуратора, оборудованного системой водо-воздушной промывки (по типу скорых водопроводных фильтров). Приготовление насыщенного раствора соли производится фильтрованием водопроводной воды через неподвижный слой поваренной соли, загружаемой периодически в сатуратор на гравийную подложку (поддерживающий слой), внутри которой расположена трубчатая дренажная распределительная система. Насыщение воды солью происходит в режиме медленной фильтрации (0,1–0,5 м/ч), частицы глины, песка и другие нерастворимые примеси, поступающие с досыпаемой в сатуратор солью, постепенно накапливаются в фильтрующем слое и должны из него периодически удаляться. Частота промывок сатуратора зависит от качества применяемой соли, в частности от массовой доли в ней нерастворимого в воде остатка. Для соли марки «Экстра» эта доля составляет до 0,03 %; для высшего сорта – до 0,16 %, для первого – до 0,45 % (см. табл.).

Сооружения повторного использования промывных вод сатуратора разработаны в виде последовательно расположенных вертикальной песколовки и отстойника промывных вод периодического действия. Удаление песка из приемка песколовки производится по мере его заполнения песковым насосом с подачей пульпы на пескоотмывочную машину со шнековой выгрузкой отмытого песка в сменный контейнер. Технологическая схема очистки и повторного использования промывной воды солерастворителя представлена на рис. 7.

Отстойник промывных вод конструктивно представляет собой горизонтально расположенную цилиндрическую емкость с уклоном дна к грязевому приемку. Отбор осадка из приемка осуществляется периодически по мере накопления путем взмучивания его системой гидросмыва и перекачки погружным насосом в производственную канализацию водоочистных сооружений (сооружения обработки и повторного использования промывных вод скорых фильтров). Отбор отстоенной воды производится с верхнего уровня при помощи гибкого рукава, закрепленного на поплавке. Вода из отстойника направляется на напорный песчаный фильтр (установлены два попеременно работающих фильтра с автоматической промывкой) и далее возвращается в сатуратор. Промывка фильтров производится водопроводной водой с последующим сбросом в сооружения повторного использования водоочистной станции.

Рис. 7. Технологическая схема очистки и повторного использования промывной воды солерастворителя: 1 – механический фильтр; 2 – отстойник; 3 – пескочемный аппарат; 4 – песковая пульпа; 5 – песколовка; 6 – солерастворитель

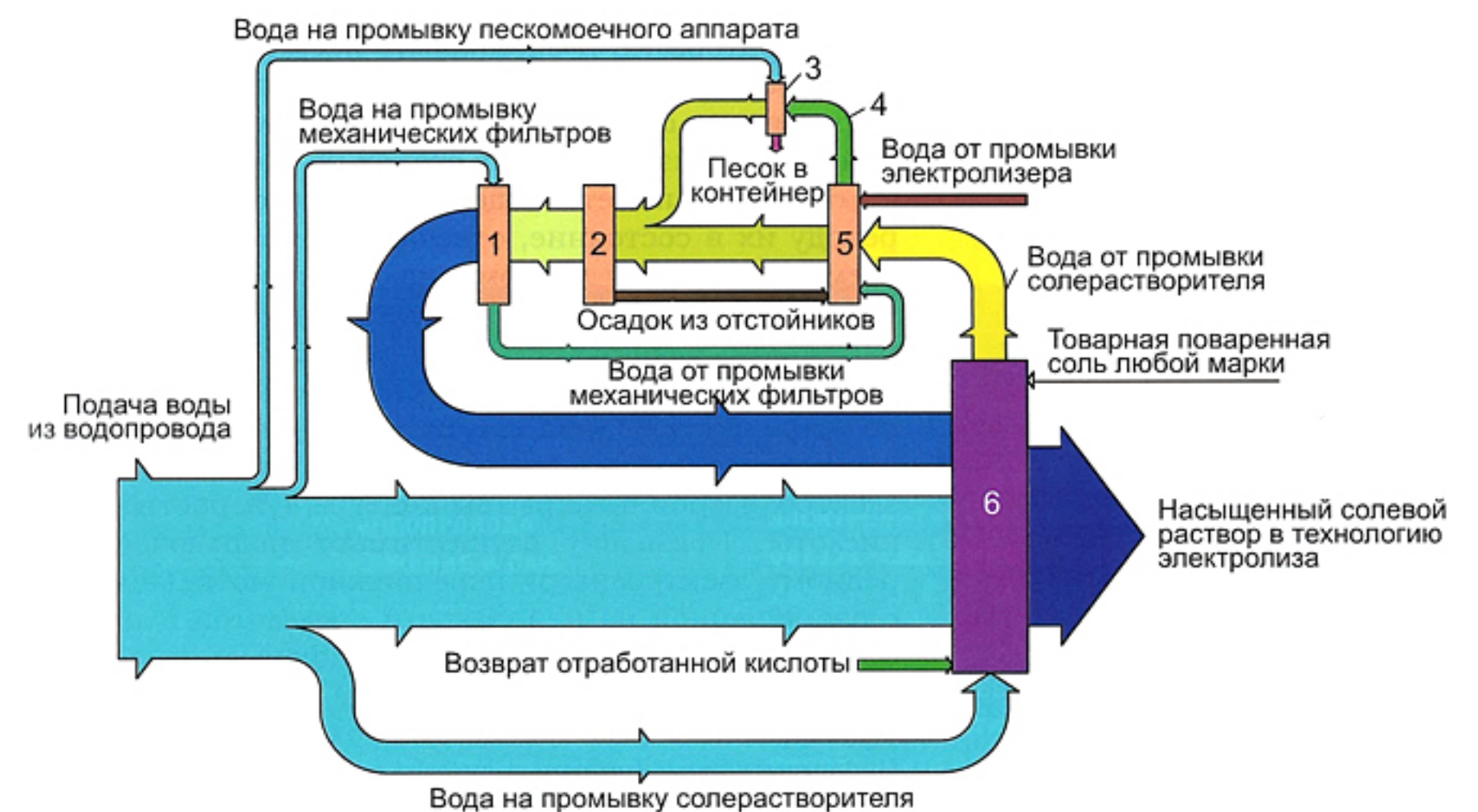




Рис. 8.
Две электролизных установки «Хлорэкс» по 500 кг/сут каждая на водозаборе из реки Дон

Разработанная технология позволяет вернуть в схему солерастворения практически всю воду, используемую для промывки сатуратора. Отметим, что сброс промывной воды от сатуратора не в специально предназначенные для этой цели сооружения, например, по обработке и возврату воды от промывки фильтров ВОС, не приемлем по причине высокой минерализации таких стоков по хлориду натрия.

Наконец, имеется еще один вид стоков подлежащих переводу их в состояние, отвечающее требованиям, предъявляемым к приему в промканализацию ВОС, либо возврату в схему электролиза. Это стоки от промывки электролизеров раствором соляной кислоты. В технологии «Newtec» (водопроводные станции г. Санкт-Петербурга «Северная» и «Южная») по мере образования на катодных пластинах отложений карбоната кальция проводится периодическая промывка электролизеров в закрытом контуре 4 % раствором соляной кислоты. Промывку осуществляют подключением к очередному электролизеру передвижной мобильной установки с размещенной на ней емкости с кислотой и циркуляционным насосом. В литературе нет информации о месте выпуска отработанной кислоты (так же, как и отработанных солевых регенерационных растворов от Na-катионирования). Возможно, она нейтрализуется (например, известью) и подлежит сбросу в канализацию ВОС.

В технологии электролизной станции, разработанной, спроектированной и смонтированной ООО НПП «ЭКОФЕС», предусмотрено стационарно установленное кислотное хозяйство с подачей 5–7 % раствора HCl отдельно на каждый из семи установленных электролизеров. Соляная кислота многократно используется до полной нейтрализации, и уже нейтральный раствор насосом возвращается в сатуратор небольшим расходом (по проекту 48 л/час).

Таким образом, технологии приготовления солевых растворов, подготовки воды для электролиза с целью минимизации катодных отложений, кислотной промывки катодов на запроектированной, смонтированной и в настоящее время крупнейшей в России станции по получению электролитического гипохлорита натрия – ВОС г. Ростова-на-Дону, в отличие от импортных технологий, являются экологически чистыми и полностью безотходными со 100 % использованием или оборотом всех применяемых в технологии реагентов (воды, поваренной соли, соляной кислоты).

В числе крупных отечественных объектов смонтированы и подготовлены к пусконаладочным работам еще пять установок производства «ЭКОФЕС» по 500 кг/сут каждая на водозаборе из р. Дон (рис. 8) и вновь построенных с подачей 150 тыс. м³/сут питьевой воды для нужд г. Ростова-на-Дону Левенцовских ВОС (рис. 9). ●

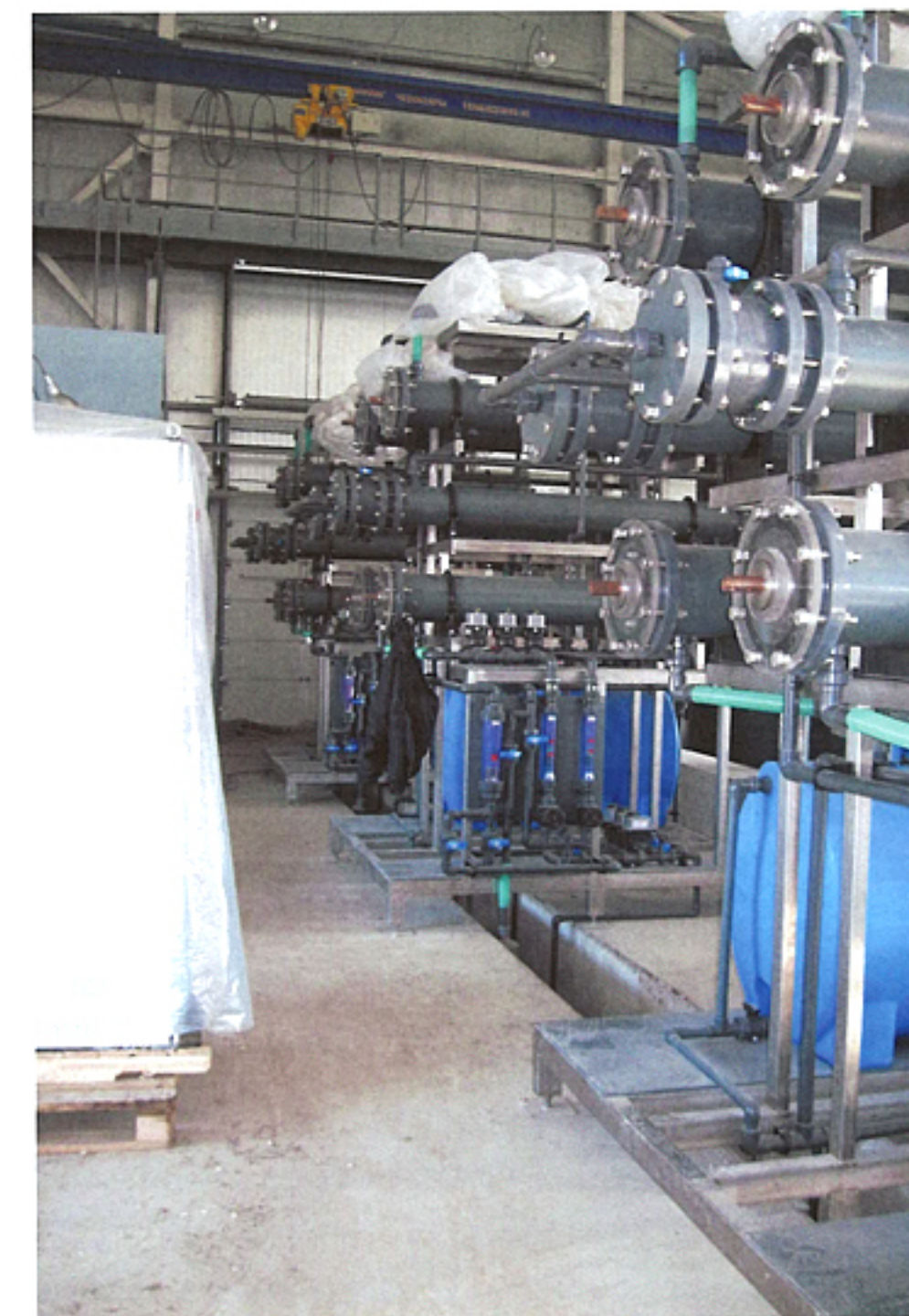


Рис. 9.
Три электролизных установки «Хлорэкс» по 500 кг/сут каждая на Левенцовских ВОС производительностью 150 тыс. м³/сут питьевой воды для нужд г. Ростова-на-Дону

ЛИТЕРАТУРА

1. Фесенко Л.Н., Скрябин А.Ю., Игнатенко С.И. Опыт применения гипохлорита натрия при обеззараживании воды на очистных сооружениях Центрального водопровода г. Ростова-на-Дону // Водоснабжение и сан. техника. 2009. № 9. С. 46–51.
2. Кинебас А.К., Нефедова Е.Д., Бекренев А.В. Обеззараживание воды низкоконцентрированным гипохлоритом натрия на водопроводных станциях Санкт-Петербурга // Водоснабжение и сан. техника. 2010. № 3.
3. Фесенко Л.Н., Игнатенко С.И., Скрябин А.Ю., Пчельников И.В. Пути решения экологичности и безотходности производства электролитического гипохлорита натрия для обеззараживания питьевых вод // Водоочистка. 2014. № 3. С. 9–16.
4. Фесенко Л.Н., Скрябин А.Ю., Игнатенко С.И., Федотов Р.В. Обеспечение безотходности и экологичности технологии производства гипохлорита натрия на установках «Хлорэкс» // Водоснабжение и сан. техника. 2011. № 8.