

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ БИОЦИДНОЙ ОБРАБОТКИ ОХЛАЖДАЮЩЕЙ ВОДЫ АЭС «ЭЛЬ-ДАБАА» ГИПОХЛОРИТОМ НАТРИЯ

Л.Н. Фесенко, И.В. Пчельников

Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ)
имени М.И. Платова, г. Новочеркасск, Россия

С.И. Игнатенко, А.С. Териков

ООО НПП «ЭКОФЕС», г. Новочеркасск, Россия

В работе представлены теоретическое обоснование, исследование и разработка технологии получения низкоконцентрированного гипохлорита натрия прямым электролизом воды Средиземного моря для биоцидной обработки охлаждающей воды АЭС, определены технологические параметры процесса, разработана установка получения низкоконцентрированного гипохлорита натрия прямым электролизом морской воды производительностью 5 т/сут.

Гипохлорит натрия (ГХН) возможно применять не только для обеззараживания питьевой воды, но и для технологических нужд [1].

Практическая необходимость в биоцидной обработке воды охлаждающего контура атомной электростанции (АЭС) электрохимическим методом поставила задачу проведения исследований прямого электролиза воды Средиземного моря для разработки технологии получения низкоконцентрированного ГХН.

Мировой опыт имеет практическое подтверждение перспективности и экономической целесообразности применения для биоцидной обработки питьевой и технологической воды низкоконцентрированного электрохимического гипохлорита натрия [2].

На предприятиях энергетики для обеззараживания охлаждающей воды и предупреждения биообрастаний в теплообменных системах с технической точки зрения признано оптимальным применение электрохлораторных установок, поскольку обеспечение электроэнергией энергоемкого электролизного процесса на АЭС или ТЭЦ не вызывает дополнительных трудностей. Возможность же использования в технологическом процессе производства ГХН в качестве сырья морской воды делает такую схему предотвращения биообрастаний в охлаждающих конденсаторах наиболее экономически целесообразной в сравнении с конкурирующими аналогами.

Государственной корпорацией РОСАТОМ запланировано строительство АЭС, в которой для предотвращения роста морских организмов в морскую воду, охлаждающую конденсаторы паровых турбин, необходимо обеспечить непрерывную подачу ГХН, получаемого из морской воды. В частности, на АЭС, которая будет размещаться вблизи города Эль-Дабаа (Арабская Республика Египет) на побережье Средиземного моря, в составе 4-х энергоблоков 1200 МВт, расход охлаждающей морской воды составит 500 000 м³/ч.

По данным химического анализа воды, представленного в техническом задании, была построена диаграмма гипотетического состава морской воды (рис. 1) из которого следует, что основная часть общей минерализации воды представлена хлоридами (более 21 г/дм³). Общая жесткость морской воды составляет 141,7 мг-экв/дм³, из которых 21 мг-экв/дм³ приходится на ионы кальция и 120,7 мг-экв/дм³ на ионы магния. В исследуемой морской воде магниевая жесткость превышает кальциевую более, чем в 5 раз.

21,0	120,7	528,1
Ca²⁺	Mg²⁺	Na⁺+K⁺
HCO₃⁻	SO₄²⁻	Cl
2,3	63,5	604,0

Рисунок 1. Диаграмма гипотетического состава морской воды Средиземного моря, в мг-экв/дм³

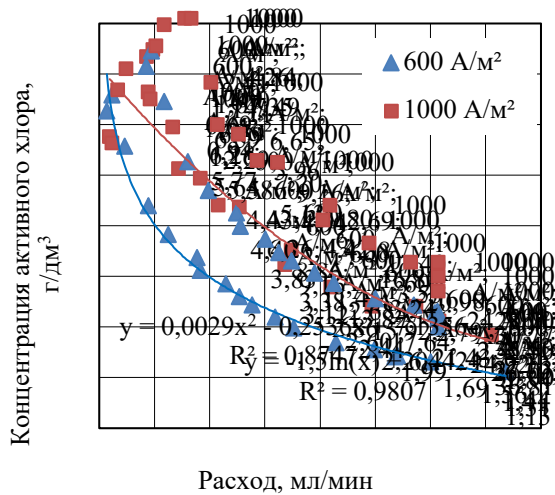
Исследования электролиза воды Средиземного моря проводили на искусственно приготовленном модельном растворе, полученным растворением расчетных навесок солей. Для приготовления модельного раствора были использованы данные диаграммы (рис. 1).

Описание экспериментальной установки и ее основных составляющих изложены в работе [3].

Исследования протекания электролиза проводили при плотностях тока 1000 А/м² и 600 А/м² при начальной температуре раствора 21 °С.

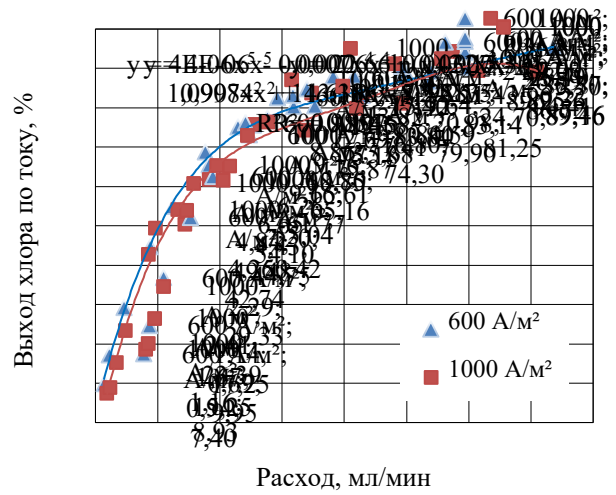
На первом этапе исследований изучали влияние расхода морской воды на концентрацию активного хлора в полученном ГХН на выходе из установки. Как следует из рисунка 2 при электролизе с анодной плотностью тока 1000 А/м² возможно достичь концентрации по активному хлору до 7,5 г/дм³. При плотности тока 600 А/м² максимальная концентрация по вырабатываемому активному хлору составила 6,6 г/дм³ при минимально возможном расходе через электролизный аппарат.

При плотности тока 1000 А/м² и расходе электролита через ячейку 2,13 л/ч (35,5 мл/мин) был получен максимальный выход хлора по току, при этом концентрация активного хлора составила 1,8 г/дм³, при плотности тока 600 А/м² та же концентрация 1,8 г/дм³ была получена при расходе электролита уже меньшим в 1,7 раз – 1,32 л/ч (22 мл/мин).



Расход, мл/мин

Рисунок 2. Влияние расхода электролита на концентрацию активного хлора при электролизе воды Средиземного моря



Расход, мл/мин

Рисунок 3. Выход хлора по току от времени электролиза воды Средиземного моря

Эффективность процесса электролиза оценивали по выходу активного хлора по току (рис. 3), который менялся в пределах от 10 до 95 % в зависимости от времени пребывания электролита в ячейке (расхода электролита). При плотности тока 1000 А/м^2 максимальные значения величин выхода хлора по току (80 – 95 %) были получены при электролизе воды Средиземного моря в интервале расходов от 16,7 мл/мин (1 л/ч) до 35,5 мл/мин (2,13 л/ч). Для плотности тока 600 А/м^2 те же значения выхода хлора по току (80 – 95 %) были получены при расходе электролита от 15 мл/мин (0,9 л/ч) до 37 мл/мин (2,22 л/ч), при этом концентрация активного хлора 2 г/дм^3 , получаемая при расходе морской воды через ячейку около 32 мл/мин (рис. 2), наблюдается при выходе хлора по току 90 – 92 % (рис. 3), что можно считать весьма неплохим показателем.

С увеличением расхода электролита температура уменьшалась: при плотности тока 600 А/м^2 с 25 до 21 °С, при 1000 А/м^2 – с 27 до 24 °С. Напряжение менялось в интервале 3,6 – 4,2 В при 1000 А/м^2 , при 600 А/м^2 находилось в пределах 3,6 В. Динамика изменения величины рН как для 600 А/м^2 , так и при 1000 А/м^2 носит примерно одинаковый характер: с увеличением расхода показатели рН повышались от 8,0 до 8,8 ед.

При электролизе хлоридных растворов эффективность работы возможно характеризовать не только сравнением выхода хлора по току, но и удельных затрат электроэнергии на килограмм вырабатываемого активного хлора. Для оценки расхода электроэнергии, отнесенного к производству 1 кг активного хлора, была построена зависимость в координатах: «концентрация активного хлора – затраты электроэнергии» для двух исследуемых плотностей (рис. 4). Из графиков следует, что концентрация активного хлора, отвечающая максимальному выходу хлора по току и равная $2,0 \text{ г/дм}^3$, достигается при минимальных удельных энергозатратах 3,0 – 3,5 кВт·ч на кг получаемого

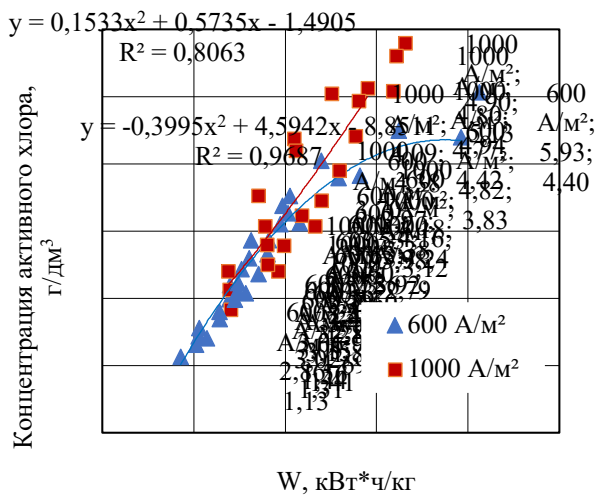
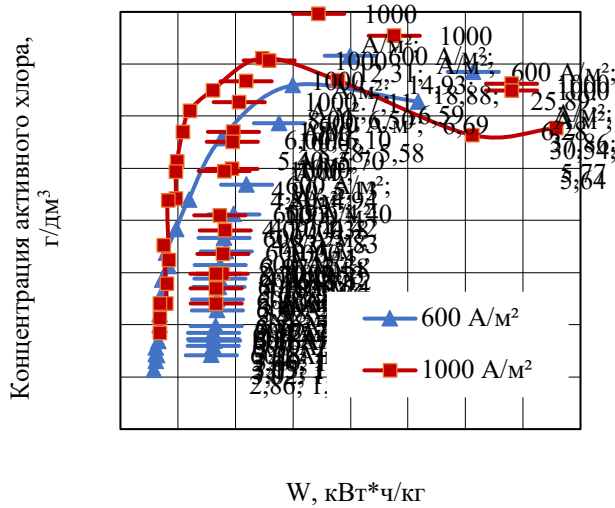


Рисунок 4. Количество электроэнергии, расходуемой на получение 1 кг активного хлора в зависимости от концентрации ГХН при электролизе воды Средиземного моря

Таким образом, при концентрации генерируемого гипохлорита около 2,0 г/дм³ наблюдаются минимальные удельный расход электроэнергии на кг получаемого продукта (рис. 4), при этом выход хлора по току достигает максимальных показателей и составляет около 90 % (рис. 3).

Генерирование гипохлорита натрия с концентрацией активного хлора около 2 г/дм^3 реализуется при расходе электролита через ячейку в диапазоне $30 - 32 \text{ мл/мин}$ (рис. 2).

Основная проблема надежности работы электролизеров на морской воде связана с образованием отложений карбоната и сульфата кальция на поверхности катодов аппарата. Это приводит к нештатному режиму электролиза, росту напряжения, перегреву и короблению электродной системы, разрушению оксидного покрытия анодов и др.

На практике данную задачу решают удалением из воды либо солей жесткости, или снижением её щелочности (декарбонизации). В нашем случае, при щелочности морской охлаждающей воды АЭС «Эль-Дабаа» $\text{НСО}_3^- = 2,33 \text{ мг-экв/дм}^3$ и ее часовом расходе на электролиз $Q_{\text{час}} = 375 \text{ м}^3/\text{ч}$ суточное потребление концентрированной (36 %) соляной кислоты составит более 2 т, что свидетельствует не в пользу варианта декарбонизации. Поэтому для очистки электролизных аппаратов и удаления катодных отложений принята кислотная промывка 5 % соляной кислотой (HCl). Кроме того, при более высокой скорости протока морской воды через электролизный аппарат, что достигается при концентрациях активного хлора на выходе $\leq 2,0 \text{ г/л}$, образующиеся карбонат кальция, гидроксид магния и гипс (CaSO_4) выносятся потоком.

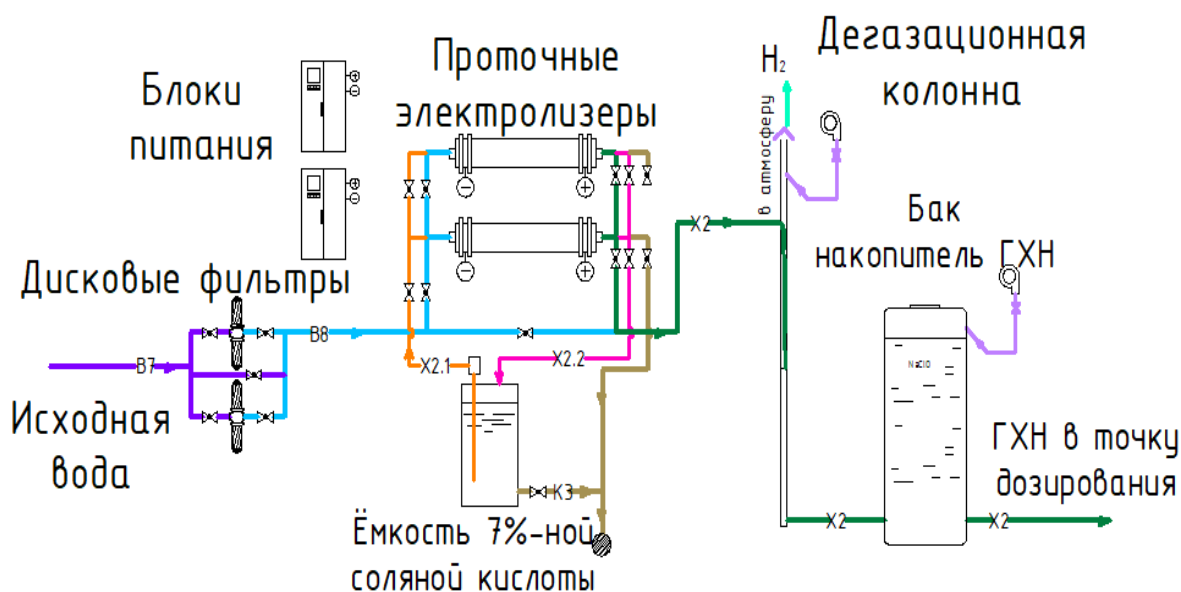


Рисунок 5. Технологическая схема получения ГХН из минерализованной воды

По результатам проведенных экспериментов и имея 25-ти летний опыт производства высокопроизводительных электролизных аппаратов (до 1 т/сут по активному хлору), была разработана технологическая схема получения ГХН из морской воды, которая представлена на рисунке 5. Исходная средиземноморская вода подается в блок механической очистки, откуда очищенная от взвешенных и плавающих органических веществ вода поступает в электролизер, далее смесь гипохлорита натрия, морской воды,

газообразного водорода и хлорноватистой кислоты проходит через дегазационную колонну для разбавления выделяемого на катоде водорода воздухом до безопасной концентрации и выпуска этой смеси в атмосферу. Полученный ГХН хранится в специальных баках-накопителях, откуда дозируется непрерывной или ударной дозой в охлаждающий контур АЭС.

Для обеспечения заявленной мощности по активному хлору предлагается к применению 4 рабочих и 2 резервных электролизных аппарата производительностью 5 т/сут или 208 кг/ч по активному хлору каждый. Установка состоит из двух независимых секций (частей). Общий вид разработанной электролизной установки представлен на рис. 6, габаритные размеры (Д x Ш x В) 3780 x 1980 x 3445 мм, масса 4570 кг.

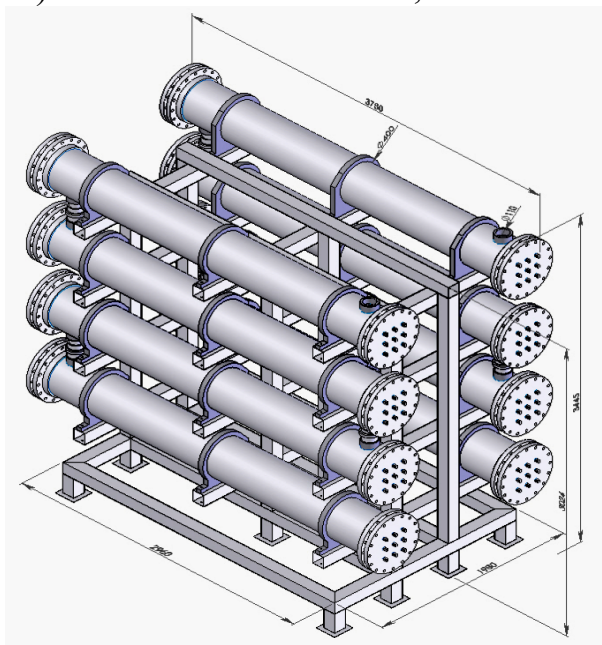


Рисунок 6. Электролизная установка производительностью 5 т/сут

ВЫВОДЫ

1. Экспериментально подтверждена возможность получения гипохлорита натрия прямым электролизом воды Средиземного моря для дезинфекционной обработки охлаждающей воды АЭС «Эль-Дабаа». При электролизе с анодной плотностью тока 1000 А/м^2 возможно достичь максимальной концентрации по активному хлору – $7,5 \text{ г/дм}^3$, при 600 А/м^2 – до $6,6 \text{ г/дм}^3$.
2. Минимальные удельные энергозатраты $3,0 - 3,5 \text{ кВт}\cdot\text{ч}$ на 1 кг вырабатываемого хлора наблюдается для концентрации активного хлора в генерируемом гипохлорите в пределах $1,8 - 2,2 \text{ г/дм}^3$, при этом выход хлора по току достигает своих максимальных значений и составляет $85 - 90 \%$, что обуславливает технологическую и экономическую целесообразность получения гипохлорита натрия из морской воды с концентрацией в нем активного хлора $2,0 \pm 0,2 \text{ г/дм}^3$.
3. Предварительная декарбонизация морской воды не оказывает заметного влияния на снижение интенсивности осадкообразования в прикатодном

пространстве, при этом суточное потребление концентрированной $C = 36\%$ соляной кислоты составит более 2 т, что обуславливает экономическую неприемлемость данного метода. Более рациональным решением следует считать использование кислотной промывки электролизеров, а также получение гипохлорита при более высоких скоростях протока морской воды через электролизный аппарат (более высокий расход воды), что не дает образуемому карбонату кальция, гидроксиду магния и сульфату кальция закрепиться на катоде и которые выносятся потоком за пределы электролизера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Териков А.С., Пчельников И.В., Терикова И.А. Получение низкоконцентрированного гипохлорита натрия электролизом воды средиземного моря // Технологии очистки воды «ТЕХНОВОД-2017»: материалы X-юбилейной Межд. науч.-практ. конф.; г. Астрахань, 5 – 6 октября 2017г. / Юж.-Рос. гос. техн. ун-т. (НПИ) имени М.И. Платова – Новочеркасск: Лик, 2017. С. 125–129.
2. Фесенко Л.Н., Игнатенко С.И., Пчельников И.В., Териков А.С. Установки получения гипохлорита натрия электролизом морской воды // Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение. 2017. № 7 (115). С. 30–35.
3. Фесенко Л.Н., Пчельников И.В., Териков А.С., Нгуен Тхи Туан Зьеп. Исследование влияния концентрации хлоридов на образование активного хлора при прямом электролизе // Водоснабжение и санитарная техника. 2018. № 8. С. 10–14.