

ТЕХНИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ ПО ОЧИСТКЕ И УТИЛИЗАЦИИ ОТХОДОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ЭЛЕКТРОЛИЗНОГО ГИПОХЛОРИТА НАТРИЯ

А.Ю. Скрябин

Законодательное собрание Ростовской области, г. Ростов-на-Дону, Россия

Л.Н. Фесенко

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

Нгуен Тхи Туан Зьен

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

г. Куань Винь, Социалистическая республика Вьетнам

С.И. Игнатенко, А.В. Маликова

ООО НПП «ЭКОФЕС», г. Новочеркасск, Россия

Рассмотрены проблемы утилизации и повторного использования отходов от электролизного производства гипохлорита натрия на водоочистных сооружениях. Рекомендованы новые технологические решения по обеспечению экологической безопасности и безотходности при крупнотоннажном производстве гипохлорита натрия из водных растворов поваренной пищевой соли.

Обеззараживание питьевой воды является обязательным этапом перед подачей ее потребителям в разводящую сеть. В большинстве случаев санитарно-эпидемиологическая безопасность воды обеспечивается ее хлорированием, которое продолжает оставаться самым распространенным в мире способом дезинфекции воды в силу своей санитарно-гигиенической надежности, пролонгированности бактерицидного действия, относительной простоты и экономичности. Однако использование жидкого хлора связано с проблемой безопасности его транспортировки через населенные территории и хранения многотонных запасов на водоочистных станциях, многие из которых уже находятся в черте расширяющейся городской застройки. Мировой опыт научного поиска менее опасного дезинфектанта, сочетающего положительные качества хлорирования и отсутствие его недостатков, привел к заключению о перспективности и экономической целесообразности применения хлорсодержащего продукта – гипохлорита натрия (ГХН), получаемого на месте потребления методом безмембранного электролиза водного раствора поваренной (пищевой) соли.

Электролизные установки для получения низкоконцентрированного (0,8 % или 8 г/л по эквиваленту хлора) ГХН без разделения электродных продуктов сульфакатионной мембраной или диафрагмой находят все более широкое практическое применение, постоянно совершенствуясь и модернизируясь в направлении эколого-экономических показателей технологического процесса.

До некоторого времени сдерживающим фактором развития отечественных установок по получению ГХН являлась их невысокая производительность по вырабатываемому продукту (активному хлору). В этой связи водоочистные станции крупных городов столкнулись с дилеммой: либо установка нескольких десятков параллельно работающих мелких (до 100 кг/сут по эквиваленту хлора) электролизеров, либо приобретение более производительных единичных импортных дорогостоящих аппаратов. В России самые мощные электролизные установки работают в г. Санкт-Петербурге (Водопроводные станции «Северная» – 3,5 т и «Южная» – 4,5 т по эквиваленту хлора в сутки производства фирмы «NEWTEC»); г. Архангельск – 6 электролизеров «GRUNDFOS/ALLDOS» производительностью 156 кг/сут по эквиваленту хлора каждый; г. Иваново – 2 установки «GRUNDFOS» по 680 кг/сут; г. Набережные Челны – 2 электролизера НСТ-1500 по 680 кг/сут производства Severn Trent De Nora.

Однако, начиная с 2008 г., уже и российский производитель (ООО НПП «ЭКОФЕС», г. Новочеркасск) в жесткой конкурентной борьбе начал осваивать рынок электролизных установок многотоннажного производства низкоконцентрированного гипохлорита натрия на крупных станциях подготовки питьевой воды. Первой такой отечественной электролизной станцией (на то время второй в России по мощности после Санкт-Петербурга), запроектированной, оборудованной электролизерами собственного производства, смонтированной и пущенной в эксплуатацию ООО НПП «ЭКОФЕС» в декабре 2008 г. на очистных сооружениях Центрального водопровода г. Ростова-на-Дону стал блок обеззараживания питьевой воды с 4 установками марки «ХЛОРЕФС» УГ-25МК-250 производительностью 250 кг/сут по активному хлору каждая.

Поскольку тенденция последующего развития производства электролизных станций (установок) была направлена на увеличение их мощности, то при согласовании проектной документации такие ведомства, как: Управление государственной вневедомственной экспертизы, Федеральная служба по экологическому надзору, Росприроднадзор и др. требуют включения в общую технологическую схему получения ГХН и узлов очистки с повторным использованием производственных отходов и сточных вод (с выводом из материального баланса, обезвоживанием и утилизацией нерастворимой фазы), образующихся при:

- кондиционировании воды (умягчении или декарбонизации), используемой для растворения соли;
- промывке сатураторов (солерастворителей);
- кислотной промывке электролизеров от катодных отложений;

- промывке песчаных фильтров тонкой очистки насыщенного солевого раствора и отстоянной возвратной воды от промывки сатураторов с сооружений повторного использования.

Вопросы экологической безопасности впервые были полностью решены на самой мощной в России (и второй в мире после электролизной на водоочистных сооружениях в Лас-Вегасе производительностью 8 т активного хлора в сутки) электролизной станции (7 т/сут по активному хлору, рис. 1) на Александровских ВОС г. Ростова-на-Дону, пущенной в работу в августе 2015 г. Во-первых, для исключения образования стоков от Na-катионитового умягчения (около 200 м³/сут отработанных взрыхляющих, регенерационных и отмывочных вод), взамен умягчения воды ООО НПП «ЭКОФЕС» была принята полностью безотходная и экологически чистая декарбонизация 3 %-ного солевого раствора путем его подкисления соляной кислотой до pH = 4,0 – 4,2 (при этом бикарбонат- и карбонат-ионы полностью переходят в CO₂) и последующей отдувкой углекислого газа в пленочном дегазаторе с насадкой из колец Паля (остаточное CO₂ не более 3 – 4 мг/л, рис. 2).

Во-вторых, проблема использования низкосортной соли (в зарубежных аналогах только дорогостоящая соль не ниже марки «Экстра») 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 % и первого – до 0,45 %.

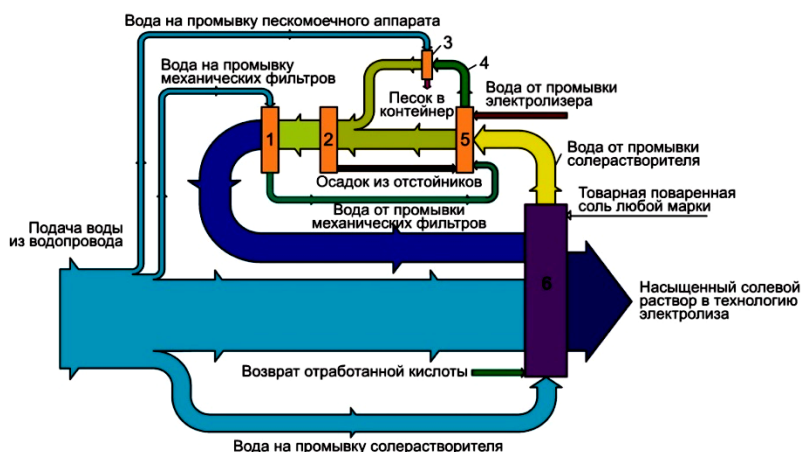


Рисунок 1. Электролизная станция на Александровских ОСВ с семью установками «ХЛОРЕФС» производительностью 7 т/сут по эквиваленту хлора для обеззараживания питьевой воды г. Ростова-на-Дону



Рисунок 2. Узел кислотной декарбонизации рабочего солевого раствора на Александровских ОСВ г. Ростова-на-Дону

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 рисунке 3.



1 – механический фильтр; 2 – отстойник; 3 – пескомоечный аппарат;
4 – песковая пульпа; 5 – песколовка; 6 – солерастворитель

Отстойник промывных вод конструктивно представляет собой горизонтально расположенную прямоугольную емкость с уклоном днища к грязевому приямку.

Отбор осадка из приямка осуществляется периодически по мере накопления путем взмучивания его системой гидросмыва и перекачкой погружным насосом в производственную канализацию водоочистных сооружений (сооружения обработки и повторного использования промывных вод скорых фильтров). Отбор отстаиваемой воды производится с верхнего уровня. 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.

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, в сооружения по обработке и возврату воды от промывки фильтров ВОС, не приемлем по причине высокой минерализации таких стоков по хлориду натрия (до 100 г/л).

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» – 3,5 т и «Южная» – 4,5 т по эквиваленту хлора в сутки) по мере образования на катодных пластинах отложений карбоната кальция проводится

периодическая промывка электролизеров в закрытом контуре 4 %-ным раствором соляной кислоты. Промывка осуществляется вручную оператором подключением к очередному электролизеру передвижной мобильной установки с размещенной на ней емкостью 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. Скорее всего, они подлежат сбросу в канализацию ВОС, что в принципе недопустимо.

В технологии электролизной станции на очистных сооружениях Александровского водопровода г. Ростова-на-Дону предусмотрено стационарно установленное кислотное хозяйство с подачей через заданный временной интервал (100 – 200 ч) в автоматическом режиме 5 – 7 % раствора HCl отдельно на каждый из семи установленных электролизеров, что исключает «человеческий» фактор при принятии оператором решения о необходимости промывки. Соляная кислота многократно используется до полной её 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, уже смонтированной и в настоящее время крупнейшей в России станции по получению электролитического гипохлорита натрия на ВОС г. Ростова-на-Дону, в отличие от импортных технологий, являются экологически чистыми и полностью безотходными со 100 %-ным использованием или оборотом всех применяемых в технологии реагентов (воды, поваренной соли, соляной кислоты).

Следует также отметить, что 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 (ОИРТА) с гарантийным сроком эксплуатации металлооксидного покрытия 2 – 3 года), что вызывает серьезные финансовые проблемы и некоторую неуверенность у импортоприобретателей, особенно обострившуюся в сегодняшних условиях нарастающих санкций со стороны стран Евросоюза.

Именно с такой ситуацией пришлось столкнуться одному из крупнейших российских водоканалов, на водоочистных станциях которого в течение 3-х лет эксплуатируется 6 электролизных установок «GRUNDFOS/ALLDOS» производительностью 156 кг/сут по эквиваленту хлора каждая. Выработка срока службы анодного покрытия ОРТА и связанное с этим резкое снижение концентрации вырабатываемого гипохлорита натрия потребовало срочной замены пакета электродных пластин особой конструкции, приобретение и монтаж которых в

электролизные аппараты фирма-производитель оценила в десятки миллионов рублей. В итоге монопольную ситуацию на рынке комплектующих материалов к импортным электролизерам пришлось исправлять отечественному производителю, среди которых далеко не каждый способен обеспечить адекватную замену. В частности для МУП «Водоканал» Муниципального образования «Город Архангельск» ООО НПП «ЭКОФЕС» (г. Новочеркасск) изготовило, смонтировало и в начале июля 2016 г. запустило в эксплуатацию четыре электролизных модуля с анодами ОИРТА собственного производства по 150 кг/сут. по активному хлору каждый взамен вышедшим из строя аппаратам «GRUNDFOS/ALLDOS» (рис. 4). Как показала эксплуатация, установленные электролизеры по основным технологическим показателям не уступают ранее действующим импортным аналогам.

В числе крупных отечественных электролизных станций с очисткой и утилизацией всех отходов производства ГХН в 2018 г. смонтированы и подготовлены к пусконаладочным работам еще пять установок производства «ЭКОФЕС» по 500 кг/сут каждая на водозаборе из р. Дон,



Рисунок 4. Четыре электролизера «Хлорэфс» взамен вышедшим из строя «GRUNDFOS/ALLDOS» производительностью 150 кг хлора в сутки каждый

(рис. 5), и Левенцовских ВОС (рис. 6), вновь построенных с подачей 150 тыс. м³/сут питьевой воды для нужд г. Ростова-на-Дону; электролизная станция производительностью 2000 кг/сут э.а.х. на Краснооктябрьских ВОС г. Волгограда (200 тыс. м³/сут питьевой воды), введенная в эксплуатацию в преддверии Чемпионата мира-2018 по футболу в России (рис. 7); в июле 2018 г. введена в эксплуатацию крупнейшая в Сибири электролизная станция на водозаборе г. Якутска (120 тыс. м³/сут питьевой воды) производительностью 1500 кг/сут э.а.х. (рис. 8).



Рисунок 5. Две электролизных установки «ХЛОРЕФС» по 500 кг/сут каждая на водозаборе из р. Дон



Рисунок 6. Три электролизных установки «ХЛОРЕФС» по 500 кг/сут каждая на Левенцовских ВОС производительностью $\text{м}^3/\text{сут}$ питьевой воды для нужд



150 тыс.

г. Ростова-на-Дону



Рисунок 7. Электролизная станция «ХЛОРЕФС» производительностью 2000 кг/сут э.а.х. на Краснооктябрьских ВОС г. Волгограда



Рисунок 8. Монтаж электролизной станции «ХЛОРЕФС» производительностью 1500 кг/сут э.а.х. на водозаборе г. Якутска

ВЫВОДЫ

1. Тенденция дальнейшего развития электролизных станций в направлении увеличения их производительности по вырабатываемому активному хлору требует включения в общую технологическую схему производства гипохлорита натрия узлов очистки и повторного использования стоков, образующихся при кондиционировании воды, солерастворении и кислотной промывке электролизеров.
2. При кондиционировании воды более предпочтительна кислотная декарбонизация, при которой не образуются вторичные отходы, и используется любой сорт соли.
3. Применение низкосортной соли технологически реализуемо только при условии ее растворения в сатураторах, оборудованных системами подачи и отвода промывной воды.
4. Сооружения повторного использования промывных вод, включающие вертикальную песколовку, отстойник, пескоотмывочную машину и механические песчаные фильтры, позволяют вернуть в схему солерастворения практически всю воду от промывки сатуратора.

