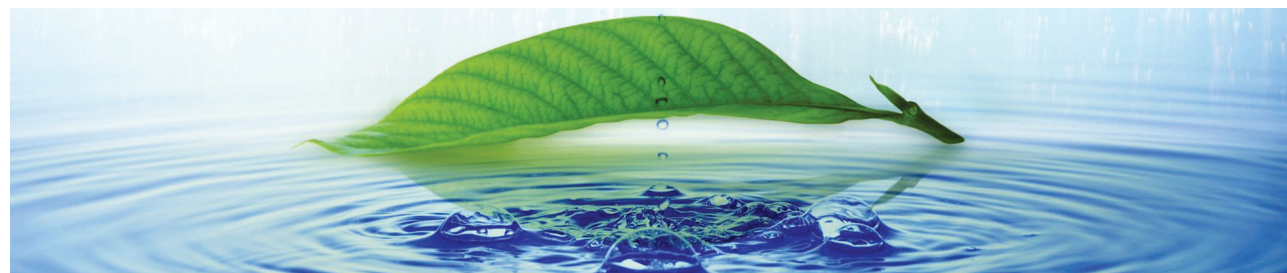




НИЗКО- И ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫЙ ГИПОХЛОРИТ НАТРИЯ: ПРЕИМУЩЕСТВА И НЕДОСТАТКИ ПРИМЕНЕНИЯ В СХЕМАХ ОБЕЗЗАРАЖИВАНИЯ ПИТЬЕВЫХ ВОД



Скрябин А.Ю.^{1, 2}
генеральный директор,
канд. техн. наук, доцент

Фесенко Л.Н.^{3, 4}
директор,
д-р. техн. наук, проф.

Игнатенко С.И.³
зам. директора
по науч. работе,
канд. техн. наук

Пчельников И.В.^{3, 4}
инженер-технолог,
аспирант

1 - ОАО «ПО Водоканал», г. Ростов-на-Дону

2 - Ростовский государственный строительный университет, г. Ростов-на-Дону

3 - ООО НПП «ЭКОФЕС», г. Новочеркасск

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

Рассмотрены вопросы выбора и применения обеззараживающих реагентов газообразного хлора и гипохлорита натрия, высококонцентрированного (технического) и низкоконцентрированного. Описан ряд проблем возникающих при эксплуатации оборудования работающего с техническим гипохлоритом натрия. Альтернативный газообразному хлору дезинфектант - низкоконцентрированный гипохлорит натрия, получаемый бездиафрагменным электролизом на месте потребления.

Ключевые слова: обеззараживание, низко- и высококонцентрированный гипохлорит натрия, газообразный хлор, мембранный электролиз, электролизер, безопасность, побочные продукты электролиза.

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 одном механизме, суть которого заключается в том, что при введении их в воду все они образуют хлорноватистую кислоту и которая оказывает непосредственное окисляющее и антимикробное действие. С точки зрения эпидемиологической

безопасности централизованного водоснабжения все хлорсодержащие реагенты одинаково надежны и эффективны, а преимущества того или иного хлорного дезинфектанта следует искать не в его какой-то супербактерицидной активности (или иных, свойственных только ему отличительных особенностях, зачастую не отвечающих заявляемым изготовителем продукта характеристикам и, как правило, им же рекламируемым), а в безопасности его доставки и хранения, технологичности применения, образовании и количестве побочных отходов при производстве реагента и их воздействии на окружающую среду (экологичности), сроках и условиях сохранения рабочих характеристик продукта, а также его экономической составляющей (стоимости).

В схеме обеззараживания воды жидким хлором наиболее слабым звеном остается его транспортировка 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 класс опасности), а также невозможность соблюдения Водоканалами ряда положений «Правил по производству, транспортированию, хранению и потреблению хлора» (ПБ 09-594-93) привели традиционную хлорную технологию дезинфекции питьевой воды в тупиковую ситуацию, выход из которой возможен либо переносом водоочистной станции в более безопасное место (по сути - строительство новой за городской чертой); либо отселением жителей за пределы опасной зоны (не менее 500 м от места хранения контейнеров с хлором); или перевод станции на менее опасный дезинфектант, сочетающий положительные качества хлорирования и отсутствие его недостатков.

Токсичность хлора, усиленная высокой концентрацией сжиженного реагента, а также необходимость его транспортировки по территории города и хранения под избыточным давлением послужили основанием поиска альтернативных путей обеспечения промышленной безопасности и антитеррористической устойчивости систем водоснабжения. Отметим при этом, что еще в начале 80-х годов прошлого столетия министерство энергетики Великобритании объявило мораторий на строительство хлораторных, работающих на жидком хлоре [1].

К числу альтернативных хлору реагентов, прежде всего, относятся электрохимический и электролитический гипохлорит натрия (ГХН). Благодаря высокой антибактериальной активности и широкому спектру действия на различные микроорганизмы ГХН это средство продолжает приумножаться на рынке дезинфицирующих средств и остается вторым по объему применения после хлора.

Электрохимический или технический (товарный) высококонцентрированный раствор ГХН (3 класс опасности) с высоким значением pH (12 и более ед. pH) и концентрацией активного хлора 14-19% (140-190 г/л). Производится на химических заводах путем пропускания хлор-газа через раствор едкого натра и доставляется к объекту специальным транспортом. Более эффективен мембранный электролиз высококон-

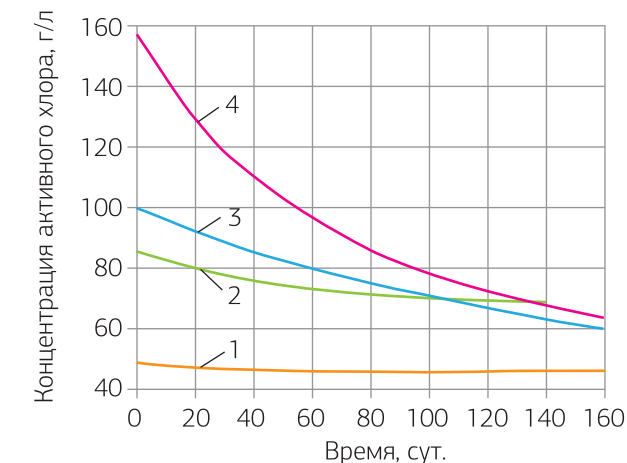


Рисунок 1

Скорость распада растворов гипохлорита натрия:
1 - 5%; 2 - 8,5%; 3 - 10%; 4 - 15%.

центрированного раствора поваренной соли, в результате которого возможно производство ГХН концентрацией 17-18%. Качество получаемого продукта должно соответствовать ГОСТ 11086-76 (марка А).

При хранении высококонцентрированный ГХН разлагается с преобразованием в хлорат



и кислород



Первая из этих реакций зависит от исходной концентрации ГХН: чем она выше, тем быстрее скорость разложения (рис. 1); вторая - от температуры и резко катализируется в присутствии даже микроколичеств ряда металлов (меди, хрома, никеля и др.) При разложении ГХН помимо потери активной части реагента (4-5% активного хлора в сутки) в дезинфицируемую воду попадают нежелательные побочные продукты, например хлораты (0,6% активного хлора преобразуется в хлорат в течение первых 24 часов хранения [1]). Опасность преобразования концентрированного ГХН в кислород заключается в накоплении газа в транспортных цистернах, трубопроводах перекачки продукта, шаровых клапанах, насосах-дозаторах и т.п., что может привести к газовым пробкам или риску взрыва.

На практике скорость образования хлоратов и кислорода будет возрастать с увеличением концентрации исходного ГХН, температуры и в



Рисунок 2

Емкости для хранения высококонцентрированного гипохлорита натрия.

присутствии металлических катализаторов. Чтобы избежать этого на месте потребления технический гипохлорит должен разбавляться водой до концентрации, отвечающей наименьшей скорости разложения и с той же целью храниться в помещении с поддерживаемой температурой воздуха $10 \pm 5^\circ\text{C}$ в резервуарах, обеспечивающих его не менее чем 15-суточный запас (в соответствии с п. 9.173 СП 31.13330.2012-актуализированная редакция СНиП 2.04.02-84*). Технологическая схема ввода обеззараживающего реагента на Западной станции водоподготовки (г. Москва) предусматривает прием из транспортной емкости товарного ГХН с одновременным его разбавлением до рабочей концентрации (со 190 до 100 г/л) и подачу в емкости хранения объемом 90 м³ каждая, изготовленные из специального (светостабилизированного) полиэтилена (рис. 2). Из этих емкостей ГХН поступает в общий коллектор, к которому присоединены насосы-дозаторы первичного и вторичного хлорирования (рис. 3). Перевод станций водоподготовки Москвы с обеззараживания воды газообразным хлором на ГХН позволил: существенно повысить степень экологической и промышленной безопасности, а также антитеррористической устойчивости систем водоснабжения и транспортировки обеззараживающих реагентов; высвободить значительные территории санитарно-защитных зон складов хлора для нужд города [2].

К недостаткам высококонцентрированных растворов технического ГХН следует отнести [3-6]:

- они агрессивны (требуется хранение в емкостях из титана или спецполимера);

- вызывают ожоги кожи и поражение глаз (вплоть до слепоты);
- при контакте с горючими материалами (опилками, ветошью и др.) могут способствовать их возгоранию;
- при введении в воду (или разбавлении водой до рабочей концентрации 8-10%) с высоким содержанием кальция и магния происходит образование нерастворимых отложений и осадков CaCO_3 и $\text{Mg}(\text{OH})_2$;
- высокое значение pH (до 12 и более) способствует образованию карбоната кальция, что разрушительно воздействует на обвязку, арматуру, устройства ввода реагента и расходомеры, вплоть до их закупоривания и остановки;
- скопление кислорода при газовыделении вследствие разложения ГХН может привести к взрыву;
- возможны аварии из-за случайных или ошибочных соединений с соляной кислотой (pH корректоры или коллекторы кислотной промывки от карбонатных отложений), в результате чего выделяется газообразный хлор с высокой влажностью, что особенно опасно.

Многие из проблем, возникающих при применении электрохимического высококонцентрированного ГХН, снимаются при использовании технологии и оборудования для получения электролитического низкоконцентрированного (6-8 г/л) раствора ГХН, получаемого на месте потребления электролизом раствора поваренной соли и воды (2,5-3,5% по NaCl). Низкоконцентрированный ГХН (марки Э) является более чистым и малотоксичным продуктом, оказывает умеренно раздражающее действие на кожные покровы и слизистые оболочки, не горюч, не взрывоопасен, не относится к веществам остронаправленного действия [5].

ГХН марки Э разлагается медленно благодаря низкой исходной концентрации. Относительно невысокое значение pH (9,0 - 9,2 ед. pH) такого раствора ГХН сводит проблему накипи (образования) до минимума [6], а в ряде случаев даже дает экономию затрат на реагенты для регулирования pH раствора (стабилизационная обработка воды в схеме ее очистки кислыми коагулянтами). Основные преимущества низкоконцентрированного ГХН по сравнению с товарным - его безопасность (малотоксичное вещество 4-го класса опасности); стабильность раствора во времени; низкая коррозионная активность; независимость от поставщиков; более низкая стоимость (например, отпускная цена технического ГХН марки А, производимого в Волго-



Рисунок 3

Узел дозирования высококонцентрированного гипохлорита натрия.

граде ОАО «Каустик», составляет 18880 руб./м³, или 126 руб. в пересчете на 1 кг эквивалентного хлора против 30 руб./кг низкоконцентрированного ГХН). К числу достоинств электрохимического ГХН следует отнести и то, что обязательный 15-суточный запас требует не готовый продукт, а сырье, из которого он производится, т.е. поваренная соль, хранение которой на складе не сопровождается экологическими, санитарно-гигиеническими, террористическими и другими рисками, присущими привозному высококонцентрированному ГХН.

При электролизе поваренной соли выделяется водород в количестве 0,027 кг (или 0,3 м³) на каждый кг получаемого хлора. Во избежание угрозы взрыва водород должен быть удален принудительной вентиляцией в атмосферу с разбавлением его воздухом до нижнего порога взрывоопасности, который составляет 4% (вентиляция должна обеспечить удаление 55,6 дм³ /мин. водорода на 10 кг суточной производительности по хлору).

Основная проблема надежности работы установок получения электролитического ГХН связана с образованием отложений карбоната кальция на поверхности катодов электролизера. Как следствие, несоблюдение особенностей при подготовке воды, используемой для растворения соли, приводят к перегреву и деформации электродной системы, разрушению оксидно-рутениевого покрытия, росту напряжения и уменьшению концентрации активного хлора в получаемом продукте. На образование катодных отложений оказывает влияние качество соли и концентрации присутствующих в воде ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- . По чистоте (наличию примесей хлоридов и сульфатов кальция и магния) приемлема

соль «Экстра», которая, как правило, используется в зарубежных технологиях. Однако она, кроме того, что существенно дороже обычной соли вовсе не исключает необходимость предварительного глубокого умягчения воды, используемой для растворения. Технически более простым и экономически менее затратным способом предотвращения катодных отложений, а также позволяющим использовать соль любой марки будет предварительное удаление бикарбонат-иона из солевого раствора, подаваемого на электролиз. Для декарбонизации воды рекомендуется подкисление соляной кислотой до $\text{pH} = 4,0-4,3$ (при этом HCO_3^- полностью переходит в CO_2) и последующее удаление свободной углекислоты в дегазаторе пленочного, барботажного, вакуумно-эжекционного или иного типа [4,7].

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 нескольких миллионов кубических метров питьевой воды в сутки (рис. 4).



Рисунок 4

Девять установок системы OSEC производства фирмы «Wallance&Tiernan» суммарной мощностью 8,2 т эквивалента хлора в сутки для обеззараживания питьевых вод Лас-Вегаса.



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

До некоторого времени сдерживающим фактором развития отечественных установок по получению низкоконцентрированного ГХН являлась их недостаточная производительность, особенно для водоочистных станций крупных городов. В России самые мощные электролизные установки работают в Санкт-Петербурге (Водопроводные станции «Северная» - 3,5 т и «Южная» - 4,5 т по эквиваленту хлора в сутки производства фирмы «NEWTEC»); г. Иваново (две установки по 680 кг/сут., фирма «GRUNDFOS/ALLDOS»); г. Уфа (Северный инфильтрационный водозабор, три установки по 113 кг/сут., фирма «Wolles&Tiernan»). Однако, начиная с 2008 г. уже и российский производитель (ООО НПП «ЭКОФЕС», г. Новочеркасск) начал осваивать

рынок электролизных установок многотоннажного производства электролитического ГХН на крупных станциях подготовки питьевой воды. В частности смонтированы и подготовлены к пусконаладочным работам пять установок производства «ЭКОФЕС» по 500 кг/сут. каждая на водозаборе из р. Дон и Левенцовских ВОС (вновь построенных с подачей 150 тыс. м³/сут. питьевой воды для нужд г. Ростова-на-Дону) и, наконец, электролизная станция с семью установками по 1 т/сут. каждая на Александровских ВОС г. Ростова-на-Дону, вводимая в эксплуатацию в начале 2014 г. и являющаяся второй в мире (после станции с 9 установками суммарной мощностью 8,2 т по хлору в Лас-Вегасе, США) по производству ГХН для дезинфекции питьевой воды (рис. 5).

Литература:

1. Ричмонд Ч. Прошлое, настоящее и будущее методов хлорирования // Британско-советский семинар по водным ресурсам и сточным водам. - 1988. - С. 25 - 31.
2. Поршнева В.Н. Перевод московских станций водоподготовки на использование гипохлорита натрия / В.Н. Поршнева, Е.М. Привен // Водоснабжение и сан. техника. 2009. - №10. Ч. 1. С. 24-30.
3. Кинебас А.К. Внедрение обеззараживания воды гипохлоритом натрия и ультрафиолетовым облучением в системах водоснабжения и водоотведения Санкт-Петербурга / А.К. Кинебас // Водоснабжение и сан. техника. - 2005. - №12. - Ч. 1. - С. 33-36.
4. Фесенко Л.Н. Опыт применения гипохлорита натрия при обеззараживании воды на очистных сооружениях Центрального водопровода г. Ростова-на-Дону / Л.Н. Фесенко, А.Ю. Скрыбин, С.И. Игнатенко // Водоснабжение и сан. техника. - 2009. - №9. - С. 46-51.
5. Головачев А.В. Применение гипохлорита натрия при обеззараживании воды / А.В. Головачев, Е.М. Абросимова // Водоснабжение и сан. техника. 2009. - №4. - С. 8-12.
6. Григорьев А.Б. Сравнительная оценка высоко- и низкоконцентрированного гипохлорита натрия для дезинфекции питьевых вод / А.Б. Григорьев, Р. Расс // Водоснабжение и сан. техника. - 2006. - №10. - С. 42-46.
7. Кудрявцев С.В. Совершенствование технологических параметров установок получения электролитического гипохлорита натрия для обеззараживания воды: дис. канд. техн. наук / С.В. Кудрявцев. - Новочеркасск, 2009. - 162 с.