
Ресурсосбережение в технологии гипохлорита натрия - дезинфектанта питьевой воды

А.В. Денисова

ФГБОУ ВПО «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова» (ЮРГПУ (НПИ), г. Новочеркасск

Аннотация: Произведен расчет технологических и экономических потерь, обусловленных выбросом электролизного водорода в атмосферу. Рассчитан расход кислорода и воздуха при горении простых газов и количество продуктов сгорания. Выявлены пути экономически оправданной утилизации попутного водорода, способствующей повышению уровня экологической безопасности процесса. Рассматривается использование водорода, выделяющегося при электролизе раствора гипохлорита натрия, для получения горячей воды для нужд предприятия. Предлагается использование снега, выпавшего на территории МУП водоснабжения, в качестве резервного элемента реализации ресурсосберегающей технологии подготовки питьевой воды.

Ключевые слова: электролиз, водород, гипохлорит натрия, природный газ, экономическая потеря, воздух, теплота сгорания, горячая вода, энергетический потенциал, электролизная станция, водоподготовка, снеготаялка, ресурсосберегающая технология.

При электролизе водных растворов хлорида натрия (NaCl) в качестве отходов выделяется, как известно, водород (H_2) в количестве ~ 27 кг на 1 л активного (эквивалентного) хлора (а.х.) [1]. При крупнотоннажном производстве гипохлорита натрия (ГХН) возникает проблема его утилизации, так как выброс в атмосферу большого количества водорода, для разбавления которого требуется почти стократный объем воздуха (а это значительные энергетические издержки), является примером нерационального использования технологического ресурса.

Автором был произведен расчет количества отводимого в атмосферу водорода в зависимости от производительности гипохлоритной установки и, соответственно, размера упущенной выгоды.

Для расчета принято:

- 1) содержание а.х. в ГХН - 96% [2];
- 2) теплота сгорания водорода - 120746 кДж/кг [2];

- 3) теплота сгорания природного газа - 34300 кДж/м^3 [2];
4) стоимость природного газа - 5 руб./ м^3 .

Результаты расчетов приведены в таблице №1.

Таблица №1

Технологические и экономические потери, обусловленные выбросом
электролизного водорода в атмосферу

Производительность установки по ГХН		Отводится водорода		Эквивалент отводимого водорода		Экономичес- кие потери, тыс.руб./год
кг/сутки	т/год	кг/сут	т/год	энергетичес- кий, 10^6 кДж	по при- родно- му газу	
30	10,95	0,78	0,284	34,4	1002	5,01
100	36,50	2,59	0,945	114,6	3340	16,7
300 (г. Ново- черкасск)	109,5	7,78	2,84	344,4	10020	50,1
1000 (ЦВОС г. Ростова- на-Дону)	365,0	25,92	9,46	1146,0	33400	167,0
7000 (п. Алек- сандровка Ростовской области)	2555,0	181,44	66,22	8022,0	233800	1169,0
14000 (проект для ТЭС, АЭС)	5110,0	362,88	132,45	16044,0	467600	2338,0

Из полученных данных очевидно, что имеют место потери ценного вещества - водорода и неоправданные экономические потери. Из этого

следует отметить, что в пересчете на электрическую энергию выбрасываемый водород эквивалентен почти 20% электроэнергии, затрачиваемой на электролиз продукта - гипохлорита натрия.

Исходя из этого, ниже рассмотрены пути экономически оправданной утилизации попутного водорода, что также будет способствовать повышению уровня экологической безопасности процесса в целом.

Как известно, на воздухе и в чистом кислороде водород сгорает, образуя воду (пар). При этом выделяется большое количество тепла. Согласно [2], теплота сгорания H_2 составляет: высшая – 142708 кДж/кг (12741 кДж/м³), низшая – 120139 кДж/кг (10726 кДж/м³). Водород как топливо более чем в 2,5 раза эффективнее метана – основного компонента природного газа. В практических расчетах принимают теплоту сгорания водорода, равной 120746 кДж/кг, так как в газе часто содержатся негорючие примеси (водяной пар, воздух и др.)

Для полного сгорания различных горючих газов необходимы неодинаковые количества воздуха (кислорода). Чем выше калорийность (теплота сгорания) сжигаемого газа, тем больше требуется воздуха и, следовательно, образуется большее количество продуктов сгорания, т.е. отходов, поступающих в атмосферу (таблица №2) [3].

Таблица №2

Теоретический расход кислорода и воздуха при горении
простых газов и количество продуктов сгорания

Газ	Расход, м ³ /м ³		Количество продуктов сгорания, м ³ /м ³			
	кислорода	воздуха	CO ₂	H ₂ O (вод. паров)	N ₂ (из воздуха)	всего
Водород H ₂	0,5	2,38	–	1,0	1,88	2,88
Метан CH ₄	2,0	9,52	1,0	2,0	7,52	10,52
Этан C ₂ H ₆	3,5	16,66	2,0	3,0	13,16	18,16
Пропан C ₃ H ₈	5,0	23,80	3,0	4,0	18,80	25,80

Данные таблицы №2, выявляют преимущество водорода как топлива в

аспекте его экологической безопасности: при горении водорода вообще не образуется такого парникового газа как диоксид углерода. В то же время при горении 1 м^3 метана выделяется $1 \text{ м}^3 \text{ CO}_2$ или $\sim 1,96$ кг. Следует также отметить, что при горении водорода образуется относительно большое количество водяных паров: на 1 м^3 водорода $\sim 0,8$ кг H_2O . Поскольку водяные пары при конденсации образуют практически дистиллированную воду, не содержащую, в частности, катионов кальция и магния (способствуют отложениям на электродах), имеет смысл использовать конденсат для последующего приготовления 3%-ного рабочего раствора. В расчете на производство 1 т ГХН можно получить до 243 кг конденсата.

Один из возможных путей использования водорода, выделяющегося при электролизе раствора NaCl , – это получение горячей воды для нужд предприятия.

Далее следует рассчитать количество горячей воды $m_{\text{H}_2\text{O}}$, которое можно получить, используя для этого водород, образующийся, например, на ЦВОС Ростовского водоканала с производительностью электролизной станции 1 т/сут. (365 т/год).

Приняты следующие исходные данные для расчета:

1. Температура воды исходная $t_{\text{н}} = 10^\circ\text{C}$.
2. Температура воды конечная $t_{\text{к}} = 70^\circ\text{C}$.
3. Теплоемкость воды: $C_{\text{H}_2\text{O}} = 4,18$ кДж/(кг·град).
4. Теплотери в окружающую среду – 20%.

Используя данные таблицы №1 и рекомендации работы [4], находим, что количество горячей воды составит 416 кг/ч или ~ 11 кг/ч на каждый килограмм ГХН, вырабатываемый станцией.

Горячую воду можно использовать для обогрева помещений во время отопительного сезона (с 15 октября по 15 апреля), т.е. в течение полугода.

Такое применение энергии водорода позволит сократить потребление природного газа (даже с учетом 20% теплопотерь):

- в течение часа $\div 3,8 \text{ м}^3$,
- за весь отопительный период $\div 16400 \text{ м}^3$.

Исходя из цены природного газа $\sim 5 \text{ руб./м}^3$, экономия составит 82 тыс.руб. или почти 450 руб. на каждую тонну вырабатываемого за этот период ГХН.

Поскольку водород более чем на порядок легче воздуха, водогрейный котел целесообразно устанавливать на крыше производственного здания, откуда горячая вода самотеком будет поступать в радиаторы системы отопления.

В практическом аспекте в ряде случаев целесообразно использование энергетического потенциала электролитического водорода не самостоятельно, а в смеси с природным газом. Такая смесь, помимо более высокой энергетической ценности, обеспечит и экологические бонусы:

- меньший, нежели у природного газа, объем продуктов сгорания;
- снижение выбросов парникового газа CO_2 , а также опасных оксидов азота, образующихся при сгорании природного газа.

Возможно и иное применение теплотворной способности водорода – получение горячей воды для обогрева теплицы. Реализация этого предложения особенно перспективна на крупных электролизных станциях.

В настоящее время на Александровских ОСВ (Ростовская область) закончено строительство электролизной станции производительностью 7 т ГХН/сут.

Утилизация теплоты сгорания выделяемого при этом водорода позволит производить $\sim 2,9 \text{ т/ч}$ горячей воды, что достаточно для функционирования относительно крупной теплицы. Возможность круглогодичного выращивания овощной и иной продукции, причем по доступной цене, представляется одним из элементов социально-экологически

ориентированной диверсификации муниципального предприятия водоснабжения.

Как известно, широкое применение водорода в различных отраслях сделало это вещество высоколиквидным, а особенности его производства - дорогостоящим. Так, при получении его, например, электролизом воды, требуется затратить более 50 кВт·ч электроэнергии на 1 кг. Водород, в частности, широко применяется на теплоэлектростанциях и АЭС для охлаждения лопаток турбин. Для этого на многих электростанциях функционируют цеха по производству электролитического водорода, потребность в котором исчисляется десятками, а на крупных ТЭС, АЭС и сотнями кг в сутки. Эксплуатационные расходы на таком производстве весьма высоки, а сам процесс является очень опасным.

Исходя из этого, открывается возможность взаимовыгодной кооперации МУП водоснабжения с близлежащей ТЭС.

Для производства низкоконцентрированного (0,6-0,8%) раствора ГХН необходима вода, причем хорошего качества, с минимальным содержанием ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} (последние в процессе электролиза способствуют образованию отложений на электродах). Такой воды в расчете на 1 кг ГХН требуется 125-165 л. Отметим при этом, что цена водопроводной воды, используемой в процессе, уже превышает 25 руб./м³.

Для получения воды хорошего качества ее рекомендуется предварительно умягчать, пропуская через ионообменные смолы (катиониты), или обрабатывать специально подобранными химическими реагентами. Эти операции дорогостоящие и, кроме того, сопровождаются образованием отходов с проблемой их утилизации.

С целью снижения затрат на водоподготовку предлагается использовать природные ресурсы мягкой воды: дождевую и талую; они

относятся к очень мягким водам, так как содержание в них ионов кальция и магния ≤ 1 м-экв/л.

Как известно, в Ростовской области среднегодовое количество осадков составляет 454 мм, среднегодовая температура $\sim 8^\circ\text{C}$ [5]. В течение 8 месяцев отсутствуют морозы, следовательно, осадки в это время выпадают в виде дождей, их величину можно оценить количественно: $454 \cdot 8 / 12 \approx 303$ мм.

С водосборной площади, например, 4000 м^2 (это могут быть крыши административного здания и производственного корпуса, а также специально подготовленная площадка), можно собрать воды:

$$m_{\text{H}_2\text{O}} \cdot = 0,303 \cdot 4000 \approx 1200 \text{ м}^3.$$

Этого количества мягкой воды будет достаточно для получения почти 8 т ГХН. Одновременно (помимо экономического позитива в 30 тыс.руб.) снизится нагрузка на узел водоподготовки, уменьшатся расход реагентов и отложение солей жесткости на электродах.

Другим резервом технологической воды является снег, который скапливается в больших количествах на территориях населенных пунктов.

Для ЖКХ любого города, расположенного на территории со снежными зимами, уборка улиц от обильного снегопада является трудоемкой и сложной операцией. При этом основные трудности зимней уборки состоят в том, что для вывоза снега на свалки требуются автомашины и снегопогрузчики, а также большое количество обслуживающего персонала.

Между тем, свежавыпавший снег после таяния представляет собой чистую пресную воду с минимальным содержанием солей жесткости, т.е., по сути, дистиллированную воду. Именно такая вода и нужна для приготовления 3%-ного раствора NaCl , направляемого на электролиз.

Перспективным способом удаления снега является использование высокопроизводительных снеготаялок, работа которых основана на применении т.н. погружных горелок. В таких аппаратах ожижаемый

материал (снег) непосредственно соприкасается с потоком высокотемпературных газообразных продуктов сгорания топлива (жидкого или газообразного), что обеспечивает достижение высокого коэффициента использования теплоты сгорания (до 95–98%). За рубежом давно функционируют стационарные снеготаялки производительностью до 700 т/ч [3,4].

Рассчитаем производительность по талой воде снеготаялки, работающей на водороде – отходе работы электролизной станции, эквивалентной по производительности ЦВОС г. Ростова-на-Дону.

Исходные данные для расчета:

1. Теплота таяния льда (фазовый переход) $Q_T = 6 \text{ кДж/моль} = 333 \text{ кДж/кг}$ [5].
2. Теплоемкость воды $C_{\text{H}_2\text{O}} = 4,18 \text{ кДж/(моль}\cdot\text{град)}$.
3. Температура получаемой талой воды – 10 С.
4. Теплотери – 10%.

Согласно расчетам, выполненным по общеизвестной методике [3,5] количество воды, образуемой в результате эксплуатации снеготаялки за 1 час, составит около 200 кг.

При этом, помимо оперативной уборки территории МУП водоснабжения от снега, можно использовать талую воду в качестве технологической для приготовления рабочего раствора NaCl.

На рисунке представлена принципиальная схема снеготаялки, способной работать на природном газе, водороде или на их смеси (конструкция заимствована из [3] с некоторым усовершенствованием [6,7]).

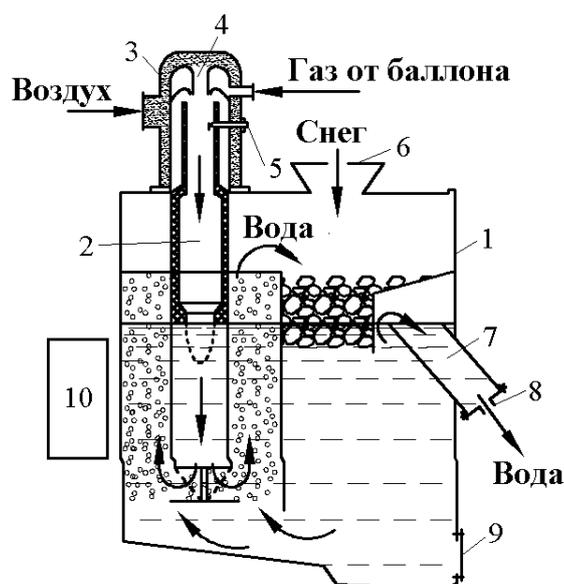


Рис. - Принципиальная схема снеготаялки, работающей на различных видах газообразного топлива:

- 1 – корпус; 2 – камера сгорания; 3 – воздушная рубашка; 4 – воздушное сопло; 5 – электрозапальник; 6 – люк для загрузки снега; 7 – сливная труба; 8 – штуцер для водоотводящего шланга; 9 – люк для чистки днища; 10 – баллон для сжиженного газа в металлическом кожухе

Снег загружается в приемный бункер снеготаялки через люк 6. Горючий газ вместе с воздухом поступает в камеру сгорания 2. Для барботажной образующихся дымовых газов и более полного использования тепла погружная горелка оборудована барботажной трубкой с отстойником для распределения газов в окружающей талой воде. Последняя увлекается восходящим потоком газовых пузырьков продуктов сгорания вверх и выбрасывается по принципу эрлифта на поверхность загруженного снега. Он тем самым подвергается таянию, а излишняя вода из сосуда 1 через сливную трубу 7 и штуцер водоотводящего шланга 8 направляется в отстойник-накопитель. Благодаря интенсивной циркуляции воды в корпусе снеготаялки,

создаваемой дымовыми газами, обеспечивается высокая эффективность использования топлива 90–98%.

Погружная горелка располагается в корпусе снеготаялки в отдельном отсеке с таким расчетом, чтобы нагретая талая вода могла циркулировать и отдавать свое тепло загруженному снегу.

В целях охлаждения стенок горелки и в то же время предварительного подогрева забираемого воздуха, поступающего через сопло 4 в камеру сгорания, верхняя часть горелки заключена во внутрь воздушной рубашки 3. Тем самым повышается эффективность горения и экономится топливо. Горючая смесь воспламеняется от электрозапальника 5.

Температуры снега и наружного воздуха не оказывают существенного влияния на производительность горелки. Эти факторы влияют на теплотери в окружающую среду, что влечет за собой повышение расхода топлива до 10%. С учетом вышеизложенного необходимо предусмотреть теплоизоляцию отдельных частей снеготаялки, а также устроить крышки (с небольшим отверстием для выхода газа) для загрузочного люка [9].

Таким образом, уборка свежеснегавшего снега на территории МУП водоснабжения может превратиться в элемент реализации ресурсосберегающей технологии подготовки питьевой воды. Можно добавить, что часовая эксплуатация снегоуборочной машины с вывозом снега за пределы города обходится в зависимости от расстояния в 500-1000 руб.

Литература

1. Фесенко Л.Н., Денисов В.В., Скрыбин А.Ю. Дезинфектант воды – гипохлорит натрия: производство, применение, экономика и экология. Ростов-на-Дону: Изд-во СКНЦ ВШ ЮФУ, 2012. - 246 с.
2. Химическая энциклопедия: в 5 т. т. 1/ Редколл.: И.Л. Кнунянц (гл. ред.) [и др.] – М.: Сов. энциклопедия. 1988. 623 с.



3. Удыма П.Г. Аппараты с погружными горелками. Изд. 2-е, доп. и перераб. – М.: Машиностроение, 1973. 272 с.

4. Encyclopedia of Chemical Processing and Design. Edited by J. Mc Ketta, 1977, V. 4. – pp. 437–439.

5. Позин М.Е., Копылев Б.А., Бельченко Г.В., Терещенко Л.Я. Расчеты по технологии неорганических веществ / Под общ. ред. М.Е. Позина. – М. – Л.: Химия, 1966. 640 с.

6. Экологический вестник Дона «О состоянии окружающей среды и природных ресурсов Ростовской области в 2013 году» – Ростов-на-Дону, 2014. 280 с.

7. Пат. №2476638 РФ. Устройство утилизации твердых атмосферных осадков / Васильев А.М., Денисова А.В. - Опубл. 27.02.2013, Бюл. № 6.

8. Burney H.S., Talbot J.B. Report of the electrolytic industries for the year 1990 // J. Electrochem. Soc., 1991, V.138, №10. – pp. 3140–3172.

9. Васильев А.М., Денисова А.В. Применение стационарных установок снегоплавления с целью повышения эффективности утилизации твердых атмосферных осадков / Мелиорация и водное хозяйство // Материалы науч.-практ. конф. «Проблемы и перспективы, развития мелиорация и водного хозяйства (Шумаковские чтения совместно с заседанием секции РАСХН) 29-30 сентября 2011 г. Вып. 9 / Новочерк. гос. мелиор. акад. - Новочеркасск: Лик, 2011. - С. 215-221.

10. Паненко Н.Н., Скрябин А.Ю., Денисова А.В., Популиди К.К., Денисов В.В. Энергосбережение при очистке сточных вод населенных мест // Инженерный вестник Дона, 2014, №2. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2014/2339.

11. Айдаркина Е.Е. Анализ действующего экономического механизма стимулирования рационального водопользования Ростовской области //



Инженерный вестник Дона, 2014, №1 URL:
ivdon.ru/magazine/archive/n1y2014/2220.

References

1. Fesenko L.N., Denisov V.V., Skryabin A.Yu. Dezinfektant vody – gipokhlorit natriya: proizvodstvo, primeneniye, ekonomika i ekologiya [Disinfectant water is Sodium hypochlorite: production, use, economy and ecology]. Rostov-na-Donu: Izd-vo SKNTs VSh YuFU, 2012. 246 p.
2. Khimicheskaya entsiklopediya: v 5 t. t. 1 [Chemical encyclopedia] / Redkoll.: I.L. Knunyants (gl. red.) [i dr.]. M.: Sov. entsiklopediya. 1988. 623 p.
3. Udyma P.G. Apparaty s pogrulzhnyimi gorelkami [Devices with submerged burners]. Izd. 2-e, dop. i pererab. – M.: Mashinostroeniye, 1973. 272 p.
4. Encyclopedia of Chemical Processing and Desing. Edited bu J. Mc Ketta, 1977, V. 4. – pp. 437–439.
5. Pozin M.E., Kopylev B.A., Bel'chenko G.V., Tereshchenko L.Ya. Raschety po tekhnologii neorganicheskikh veshchestv [Calculations based on the technology of inorganic substances]. Pod obshch. red. M.E. Pozina. – L.: Khimiya, 1966. 640 p.
6. Ekologicheskiy vestnik Dona «O sostoyanii okruzhayushchey sredy i prirodnykh resursov Rostovskoy oblasti v 2013 godu». Rostov-na-Donu, 2014. – 280 p.
7. Pat. №2476638 RF. Ustroystvo utilizatsii tverdykh atmosferynykh osadkov [Device disposal of solid precipitation]. Vasil'ev A.M., Denisova A.V. - Opubl. 27.02.2013, Byul. № 6.
8. Burney H.S., Talbot J.B. Report of the electrolytic industries for the year 1990 // J. Electrochem. Soc., 1991, V.138, №10. – pp. 3140–3172.
9. Vasil'ev A.M., Denisova A.V. Materialy nauch.-prakt. konf. «Problemy i perspektivy, razvitiya melioratsiya i vodnogo khozyaystva (Shumakovskie



chteniya sovместno s zasedaniem seksii RASKhN) 29-30 sentyabrya 2011 g.
Vyp. 9 / Novocherk. gos. melior. akad. - Novocherkassk: Lik, 2011. - pp. 215-221.

10. Panenko N.N., Skryabin A.Yu., Denisova A.V., Populidi K.K., Denisov V.V. Inzhenernyy vestnik Dona (Rus), 2014, №2. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2014/2339.

11. Aydarkina E.E. Inzhenernyy vestnik Dona (Rus), 2014, №1 URL: ivdon.ru/magazine/archive/n1y2014/2220.