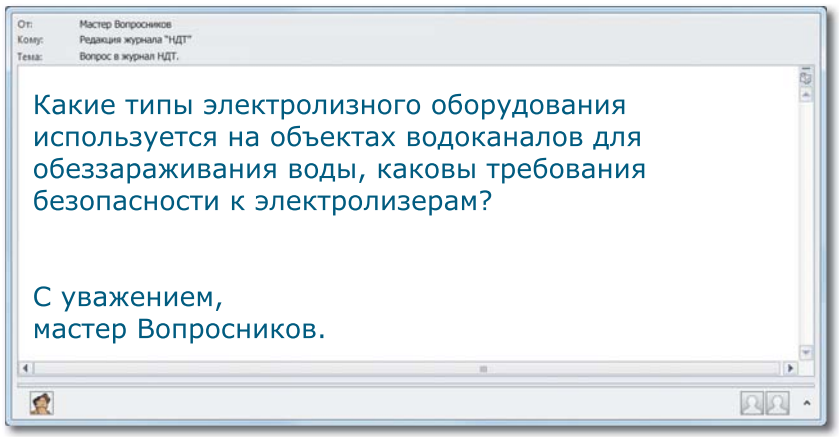

Ответ:

На российском рынке присутствует ряд технологических решений в части производства электролизных установок.

Производство низкоконцентрированного раствора гипохлорита натрия (6–8 г/л по активному хлору) в бездиафрагменных электролизных установках с последующим его дозированием (рис. 1).

$$NaCl + H_2O \rightarrow NaClO + H_2$$
$$NaClO + H_2O \leftrightarrows NaOH + HClO$$

Солевой раствор (25–30 г/л NaCl) поступает в электролизёр, где под воздействием электрического тока на аноде идет разряд ионов хлора (процесс окисления):

$$2Cl^- = Cl_2 + 2e^-$$

Выделяющийся хлор растворяется в электролите с образованием хлорноватистой и соляной кислот:

$$Cl_2 + H_2O = HClO + HCl$$

На катоде происходит разряд молекул воды (процесс восстановления):

$$H_2O + e^- = OH^- + H^+$$

Атомы водорода после рекомбинации выделяются из раствора в виде газа, оставшиеся же в растворе ионы OH^- образуют возле катода с ионами Na^+ щелочь. Вследствие перемешивания анолита с католитом происходит взаимодействие хлорноватистой кислоты со щелочью с образованием гипохлорита натрия:

$$HClO + NaOH = NaClO + H_2O$$

Производство хлор-газа в электролизерах с разделительной перегородкой (мембраной), разделяющей продукты, получаемые в анодной и катодной камере и дальнейшее дозирование и смешение хлор-газа (в редакции производителей установок – «смеси оксидантов») с водой – с получением «хлорной воды», идущей на обеззараживание (рис. 2).

$$2NaCl + 2H_2O \rightarrow 2NaOH + Cl_2 + H_2$$
$$Cl_2 + H_2O \leftrightarrows HCl + HClO$$

Принцип работы основан на процессе мембранного электролизера, с подачей в анодную камеру насыщенного солевого раствора и подачей в катодную камеру умягченной воды. При электролизе в анодной камере образуется хлор-газ, в катодной камере – NaOH и H_2. Разделение анодного и катодного пространства (и конечных продуктов, для исключения их смешения) осуществляется катионообменной мембраной, обеспечивающей прохождение из анодной камеры только катионов натрия (Na^+).

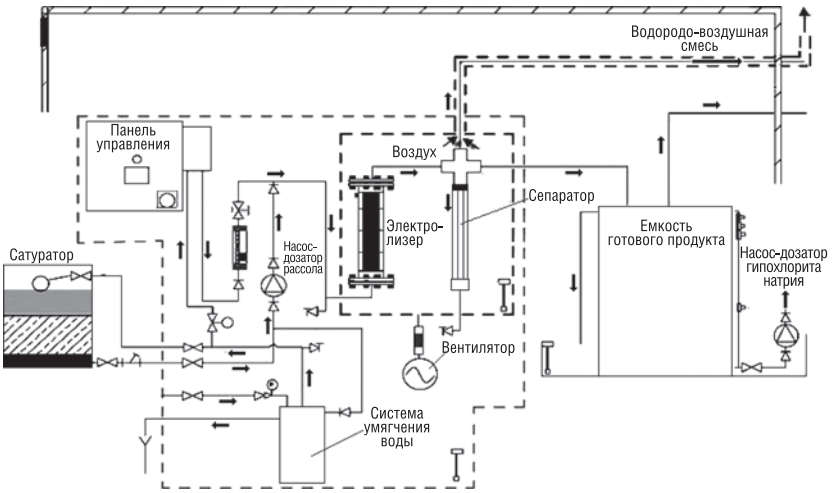

Рис. 1.
Принципиальная схема бездиафрагменного электролизера

Последние взаимодействуют с гидроксид-ионами (OH^-), образующимися в катодной камере с образованием щелочи (NaOH). Плотность тока не позволяет получать щелочь высокой концентрации. Обедненный солевой раствор после сепаратора анолита после его «донасыщения» порциями свежего раствора поступает снова в анодную камеру на электролиз.

Производство высококонцентрированного гипохлорита натрия (ГХН до 19 %) как мембранным, так и диафрагменным способом (полимерная диафрагма). Принцип работы также основан на процессе мембранного/диафрагменного электролиза, с подачей в анодную камеру насыщенного солевого раствора (280–300 г/л NaCl) и подачей в катодную камеру умягченной воды или подачей в обе камеры солевого раствора (диафрагменный способ). При электролизе в анодной камере образуется хлор-газ, в катодной камере – NaOH и H_2.

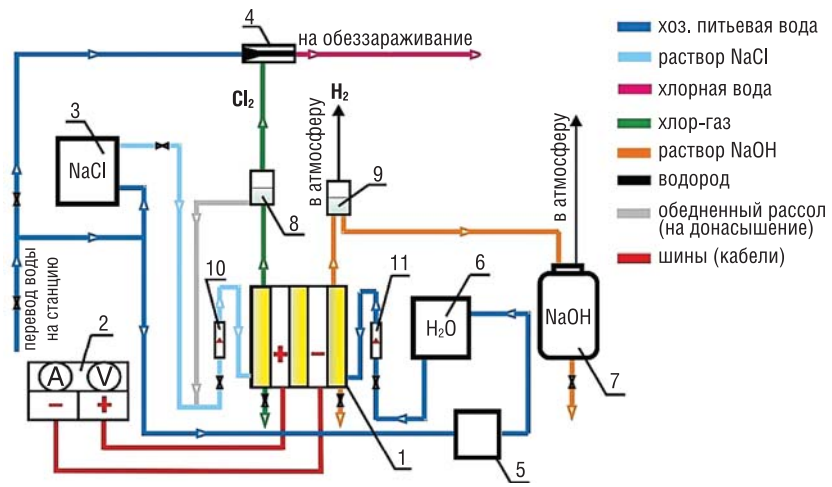

Рис. 2.
Принципиальная схема мембранного электролизера:
1 – электролизёр;
2 – выпрямитель;
3 – сатуратор;
4 – эжектор;
5 – станция умягчения воды (опционально);
6 – накопительная емкость воды;
7 – накопительная емкость NaOH;
8 – сепаратор анолита;
9 – сепаратор католита;
10 – ротаметр солевого раствора;
11 – ротаметр умягченной воды

Таблица 1.

Требования безопасности для установок электролиза поваренной соли мембранным методом

Правила безопасности производств хлора и хлорсодержащих сред (Раздел II)	Комментарий
43. В общем хлорном коллекторе объемная доля водорода в хлоре не должна превышать 0,2 %.	Требуется подтверждение производителем наличия системы контроля водорода (например, газоанализатор с импульсной трубкой отбора с сигнализацией допустимых концентраций водорода). Необходим режим принудительного вывода водорода из системы.
44. В анодном и катодном пространствах ячеек электролизёра должно быть обеспечено автоматическое регулирование давления хлора и водорода, соответственно. При отклонении давления хлора и водорода в ячейках электролизёра более установленных параметров, электролизёр должен автоматически отключаться.	Следует учитывать, что наличие сепараторов в установках на разных высотах создают разницу гидростатического давления между катодной и анодной камерами. Необходимо соответствующее обоснование возможности/невозможности выхода хлора и водорода из сепараторов в помещение рабочей зоны без автоматического регулирования давления хлора и водорода.
45. В ячейках электролизёра должно быть обеспечено автоматическое поддержание перепада давлений между катодным и анодным пространствами. При выходе величины перепада давления за регламентные значения электролизёр должен автоматически отключаться.	Необходимо автоматическое поддержание перепада давлений, несмотря на то, что сепараторы находятся на разных высотах, создающих подпор между катодной и анодной камерами.
46. Объемная доля кислорода в водороде в общем водородном коллекторе (применительно к рассматриваемым установкам – в сепараторе католита) не должна превышать 0,3 %.	Автоматический контроль кислорода в водороде позволяет контролировать выход процесса электролиза из регламентного режима в предаварийный, с блокированием перехода этой ситуации в аварийную. Контроль концентрации кислорода на заданном уровне предусмотрен, в первую очередь, для исключения поступления щелочи из катодной камеры в анодную (что приводит к выделению на анодах наряду с хлором побочного продукта – кислорода).
53. При отключении электролизера должна автоматически включаться продувка катодных и анодных пространств электролизера, хлорных и водородных коллекторов азотом.	По имеющимся данным, это требование на мембранных электролизерах не реализовано.

Таблица 2.

Требования безопасности при производстве электрохимического гипохлорита натрия бездиафрагменным методом

Правила безопасности производств хлора и хлорсодержащих сред (Раздел XIII)
304. На объектах, связанных с получением электрохимического низкоконцентрированного гипохлорита натрия, вырабатываемого методом без диафрагменного электролиза, должно быть предусмотрено разделение технологической схемы на отдельные технологические блоки, обеспечивающие их минимальный уровень взрывобезопасности.
305. Технология производства на месте потребления электрохимического гипохлорита натрия методом бездиафрагменного электролиза должна исключать возможность образования взрывоопасных газообразных продуктов электролиза в технологическом оборудовании и коммуникациях при регламентных режимах работы.
312. Для исключения образования взрывоопасных смесей водорода с воздухом при сбросе водорода на свечу в нее необходимо непрерывно поддувать воздух. Количество подаваемого воздуха должно быть обосновано проектом.
315. В газовом сепараторе, трубопроводе, отводящем готовый гипохлорит натрия, и емкостях хранения готового гипохлорита натрия (накопителях) объемная доля водорода в газовой фазе не должна превышать 1 %.
320. Включение электролизера проточного действия возможно только после включения вентилятора, подающего воздух на разбавление и отдувку водорода.
321. При аварийном отключении вентилятора электролизер должен автоматически выключаться.
322. Если анализатор показал наличие водорода в помещении электролизеров или в баках-накопителях гипохлорита натрия, электролизная установка должна автоматически отключаться.
323. При регламентной работе электролизеров, оборудованных газовым сепаратором, выделяющийся водород из раствора гипохлорита натрия собирается в газовой части сепаратора и отводится за пределы помещения в атмосферу по газоотводящему трубопроводу, имеющему обратный уклон не менее 5 %.
324. При отключении электролиза накопители гипохлорита натрия должны быть продуты воздухом.

В поглотительной башне (блок производства ГХН) снизу подается хлор-газ, втягиваемый разряжением от воздуходувок, сверху подается щелочь, циркулирующая из бака ресивера через башню обратно в ресивер. ГХН, получаемый в ресивере при достаточном насыщении, отводится на хранение или сразу дозируется в систему. При реакции между хлором и NaOH для производства ГХН (NaClO) концентрация ГХН определяется концентрацией NaOH:

$$Cl_2 + 2NaOH \rightarrow NaOCl + NaCl + H_2O$$

Водород, разбавленный воздухом от воздуходувок до значений ниже ПДК, утилизируется в атмосферу. В электролизных установках данного типа вопрос утилизации щелочи не стоит, т.к. вся щелочь направляется на получение ГХН.

Факторы, влияющие на эксплуатационные расходы установок электролиза поваренной соли:

• Образование побочных продуктов, в том числе щелочи. Необходимо решать проблему утилизации образующейся низкоконцентрированной щелочи. Хранение, транспортировка и утилизация щелочи требует высоких эксплуатационных расходов.

• Требования к качеству соли для электролизных систем. Использование дорогостоящих сортов поваренной соли является особенностью мембранных электролизеров.

• Требования к транспортировке и возможности хранения полученного средства обеззараживания. Необходимо обеспечить соответствие требованиям «Правил безопасности производств хлора и хлорсодержащих сред» по условиям транспортировки и хранения образующегося дезинфектанта. Обращаем внимание на тот факт, что хлорная вода – неустойчивое соединение и не может долго храниться или перекачиваться к месту дозирования.

Требования безопасности к электролизным установкам

Приказом Ростехнадзора № 554 от 20.11.2013 утверждены федеральные нормы и правила в области промышленной безопасности «Правила безопасности производств хлора и хлорсодержащих сред» (далее – Правила). Раздел II «Требования безопасности при производстве хлора методом электролиза» (подраздел «Электролиз мембранным методом») формирует требования к электролизным установкам, в которых конечным продуктом является раствор каустической соды NaOH и хлор-газ (96–98 %).

Требования этого раздела следует обязательно учитывать при проектировании установок электролиза поваренной соли мембранным методом. Даже, если производители именуют итоговый продукт – «смесь оксидантов» или «оксидантный газ», фактически речь идет о производстве хлор-газа.

Таким образом, для оборудования, сопровождающего процесс мембранного электролизного производства хлора и каустической соды (электрощелочи), должны выполняться следующие требования Правил (см. табл. 1).

Раздел XIII Правил формирует требования безопасности при производстве электрохимического гипохлорита натрия бездиафрагменным методом (табл. 2).

Ответ подготовлен Г.А. Самбурским, заместителем исполнительного директора РАВВ по технологической политике, Председателем ТК 343 «Качество воды» Росстандарта