

Pierre Destouches, Bruno Langlais

Elektrochlorowanie jako przyszłościowa metoda dezynfekcji wody

Chlor w różnych postaciach jest środkiem odkażającym o długotrwałym działaniu i z tego względu jest powszechnie wykorzystywany do dezynfekcji wody przeznaczonej do picia. Obecność chloru pozostałego w sieci wodociągowej w większości przypadków gwarantuje wymaganą jakość wody pod względem mikrobiologicznym.

Do dezynfekcji wody w zakładach wodociągowych najczęściej stosuje się chlor gazowy oraz podchloryn sodu (*Eau de Javell*). Chlor gazowy ma pewne zalety eksploatacyjne, takie jak mała objętość magazynowania, przesyłanie chloru na podciśnieniu nie wywołujące ryzyka, lecz jednocześnie jego stosowanie podlega wielu przepisom szczegółowym, tak w zakresie przesyłania jak i magazynowania. Podchloryn sodu, zawierający chlor aktywny w ilości $150 \text{ gCl}_2/\text{dm}^3$, ma tę wadę, że jego stężenie ulega z czasem zmniejszeniu. Ponadto stosowanie podchlorynu sodu wymaga dużej ostrożności z uwagi na jego korozyjność. Naturalna dla podchlorynu sodu tendencja do rozkładu z uwalnianiem chloru może też działać szkodliwie na pracę pomp dawkujących.

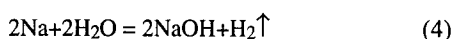
W dużych zakładach wodociągowych, stosujących chlor gazowy, zapasy ciekłego chloru wynoszą często kilka ton. W takich przypadkach we Francji niezbędne jest uzyskanie zezwolenia Służb ds. Instalacji Sklasyfikowanych (*Services des Installations Classées*). Ponadto konieczne jest wyznaczenie stref bezpieczeństwa wokół zbiorników magazynujących chlor.

Zasada elektrochlorowania wody

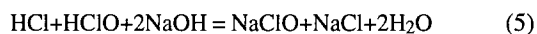
Zasada elektrochlorowania wody polega na wytwarzaniu podchlorynu sodu (NaClO) na drodze elektrolizy roztworu chlorku sodu. Na anodzie chlorki ulegają utlenieniu do chloru, przy czym powstają kwasy chlorowodorowy i podchloryny, według reakcji:



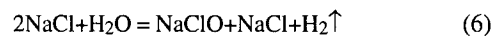
Jednocześnie na katodzie redukowane są jony sodu z wytworzeniem wodorotlenku sodu i wodoru według reakcji:



Kwasy chlorowodorowy i podchloryny wytworzone, na anodzie, wchodzi w reakcję z wodorotlenkiem sodu wytworzonym na katodzie, tworząc podchloryn sodu oraz chlorek sodu zgodnie z reakcją:



Sumaryczną reakcję elektrolitycznego wytwarzania podchlorynu sodu można zapisać następująco:



Sól stosowana w tym procesie powinna mieć następujący skład:

- chlorek sodu $> 99,82\%$,
- siarczan wapnia $< 0,14\%$,
- siarczan magnezu $< 0,02\%$,
- chlorek magnezu $< 0,01\%$,
- substancje nierozpuszczalne $< 0,01\%$,
- żelazo $\leq 3 \text{ ppm}$,
- mangan nw ,
- bromki $< 200 \text{ ppm}$,
- arsen $\leq 0,5 \text{ ppm}$,
- miedź $\leq 2 \text{ ppm}$,
- ołów $\leq 2 \text{ ppm}$,
- wapń $\leq 0,5 \text{ ppm}$,
- rtęć $\leq 0,1 \text{ ppm}$.

Skład chemiczny rozcieńczonego podchlorynu sodu wytworzonego podczas elektrolizy soli w temperaturze 15°C jest następujący:

- chlor: $6 \text{ gCl}_2/\text{dm}^3$,
- chlorek sodu: $19 \text{ gNaCl}/\text{dm}^3$,
- bromki: $6 \text{ mgBr}^-/\text{dm}^3$,
- chlorany: $260 \text{ mgClO}_3^-/\text{dm}^3$,
- bromiany: $3,5 \text{ mgBrO}_3^-/\text{dm}^3$,
- tlenek rutenu: $20 \text{ }\mu\text{gRuO}_2/\text{dm}^3$,
- chloroform: $150 \text{ }\mu\text{gCHCl}_3/\text{dm}^3$.

Stosowanie do dezynfekcji wody rozcieńczonego roztworu podchlorynu sodu, pochodzącego z elektrolizy soli, wymaga kontroli jego składu z uwzględnieniem:

- zanieczyszczeń mineralnych (chlorki, chlorany, bromiany),
- metali ciężkich (z uwagi na ewentualną obecność rutenu),
- zanieczyszczeń organicznych (z uwagi na ewentualną obecność chloroformu).

Główne elementy instalacji

Instalacja do elektrochlorowania wody składa się z czterech głównych elementów:

- ♦ przygotowanie wody:
 - podgrzanie (ochłodzenie) w razie konieczności,
 - zmiękczanie,
- ♦ przygotowanie solanki:
 - zbiornik do rozcieńczania,
 - wyposażenie umożliwiające rozcieńczanie solanki,
- ♦ elektrolizer:
 - komory do elektrolizy,
 - transformator z prostownikiem,
 - urządzenie do usuwania kamienia kotłowego,
- ♦ przechowywanie rozcieńczonego roztworu podchlorynu sodu:
 - zbiornik do magazynowania,
 - rozcieńczanie i odprowadzanie wodoru.

Zalety elektrochlorowania wody

Elektrochlorowanie wody jest korzystniejsze, w porównaniu ze stosowaniem chloru gazowego oraz technicznego podchlorynu sodu, ponieważ nie niesie ze sobą ryzyka związanego z problemem bezpieczeństwem oraz nie ma negatywnego wpływu na środowisko. Z tego powodu bardziej odpowiada ideałowi, do którego dążą zakłady wodociągowe. Podstawowe argumenty na korzyść elektrochlorowania wody są następujące:

- brak konieczności przechowywania niebezpiecznych substancji (chlorek sodu i rozcieńczony roztwór podchlorynu sodu o stężeniu $6 \text{ gCl}_2/\text{dm}^3$ nie są substancjami szkodliwymi),
- trwałość przechowywanych substancji, co pozwala na dużą swobodę działania,
- znaczne zmniejszenie problemów związanych z korozją,
- likwidacja ryzyka dla personelu podczas transportu i obsługi urządzeń,
- dłuższa żywotność urządzeń, co częściowo rekompensuje większy koszt wyposażenia,
- zgodność z najsurowszymi normami i zaleceniami w dziedzinie ochrony środowiska, zwłaszcza w strefach miejskich,
- niskie koszty eksploatacji.

Wszystkie te korzystne czynniki oraz nowe ograniczenia europejskie w dziedzinie ochrony środowiska sprawiły, iż metoda ta jest już stosowana w Wielkiej Brytanii, Szwajcarii, Niemczech i Francji.

W tabeli 1 porównano wpływ czasu magazynowania na zawartość chloranów w technicznym podchlorynie sodu oraz w jego roztworze uzyskanym metodą elektrolizy soli, natomiast w tabeli 2 porównano stężenia chloranów w wodzie dezynfekowanej podchlorynem sodu dawką $2,2 \text{ gCl}_2/\text{m}^3$.

Tabela 1. Zmiana zawartości chloranów w roztworze podchlorynu sodu w zależności od jego rodzaju i czasu magazynowania w temp. $20 \pm 2^\circ \text{C}$ bez dostępu światła

Rodzaj roztworu NaClO	Zawartość chloranów, $\text{mgClO}_3^-/\text{dm}^3$				
	0 d	7 d	18 d	33 d	56 d
Techniczny, $155 \text{ gCl}_2/\text{dm}^3$	4.500	6.780	10.300	11.967	18.900
Elektrol., $6,14 \text{ gCl}_2/\text{dm}^3$	260	312	412	344	–

Tabela 2. Zawartość chloranów w wodzie uzdatnionej w zależności od rodzaju NaClO użytego do dezynfekcji (dawka $2,2 \text{ mgCl}_2/\text{dm}^3$)

Rodzaj roztworu NaClO	Zawartość chloranów, $\mu\text{gClO}_3^-/\text{dm}^3$				
	0 d	7 d	18 d	33 d	56 d
Techniczny, $155 \text{ gCl}_2/\text{dm}^3$	65,23	103,1	168,5	204,6	346,0
Elektrol., $6,14 \text{ gCl}_2/\text{dm}^3$	93,1	112,5	153,8	131,6	–

Dane te wskazują, że czas magazynowania podchlorynu sodu ma znaczny wpływ na powstawanie chloranów, zwłaszcza w przypadku stężonego technicznego roztworu NaClO. Zawartość chloranów w roztworze NaClO o wysokim stężeniu po dwóch miesiącach magazynowania zwiększyła się o 320%, podczas gdy w przypadku roztworu NaClO, wytworzonego metodą elektrolityczną, zawartość chloranów ulegała niewielkim zmianom. Jednocześnie stwierdzono wyższą zawartość chloranów w wodzie dezynfekowanej technicznym podchlorynem sodu, w porównaniu do wody poddawanej elektrochlorowaniu, po dłuższym czasie jego magazynowania (wg WHO zawartość chloranów w wodzie do picia nie powinna przekraczać $200 \mu\text{gClO}_3^-/\text{dm}^3$). Należy zaznaczyć, że czas magazynowania roztworu podchlorynu sodu uzyskanego podczas elektrolizy soli nie powinien przekraczać kilku dni, ponieważ jego dłuższe magazynowanie powoduje wzrost zawartości chlorku sodu.

Stężenie bromianów w roztworach podchlorynu sodu, otrzymanych podczas elektrolizy soli, może wynosić od 2,8 do $21,8 \text{ mgBrO}_3^-/\text{dm}^3$. W zakładzie wodociągowym w Saint-Maur-des-Fosses (region paryski, Francja) stężenie bromianów w wytwarzanym roztworze podchlorynu sodu wynosi około $3,5 \text{ mgBrO}_3^-/\text{dm}^3$. Zakładając maksymalne stężenie bromianów w roztworach podchlorynu sodu uzyskanego metodą elektrolityczną można stwierdzić, że dawka chloru około $2 \text{ mgCl}_2/\text{dm}^3$ prowadzi do uzyskania stężenia bromianów w uzdatnionej wodzie w ilości około $7 \mu\text{gBrO}_3^-/\text{dm}^3$. Badania zawartości bromianów w wodzie dezynfekowanej metodą elektrochlorowania wykazują, że ich stężenia mieszczą się w przedziale $2\div 5 \mu\text{gBrO}_3^-/\text{dm}^3$. W wodzie uzdatnionej w zakładzie wodociągowym w Saint-Maur-des-Fosses stwierdzono obecność bromianów w przedziale stężeń od 3,8 do $13,8 \mu\text{gBrO}_3^-/\text{dm}^3$. Dla porównania, handlowe roztwory podchlorynu sodu mogą zawierać bromiany w ilości od 5 do $1.150 \text{ mgBrO}_3^-/\text{dm}^3$, stąd też woda dezynfekowana dawką około $2 \text{ mgCl}_2/\text{dm}^3$ może zawierać bromiany w stężeniach od 3 do $28 \mu\text{gBrO}_3^-/\text{dm}^3$ (zgodnie z zaleceniami WHO ich stężenie nie powinno przekraczać $25 \mu\text{gBrO}_3^-/\text{dm}^3$). Należy też dodać, że ozonowanie wody przed filtracją na węglu aktywnym może sprzyjać powstawaniu bromianów po elektrochlorowaniu wody.

Przykłady rozwiązań technicznych

- ♦ Wodociąg w Saint-Maur-des-Fosses (region paryski):
 - wydajność zakładu uzdatniania wody: $50 \text{ tys. m}^3/\text{d}$,
 - wydajność elektrochloratora: $6 \text{ kgCl}_2/\text{h}$.

Najważniejszymi elementami tej instalacji są dwa zespoły elektrod (2×64) zamontowane szeregowo. Anody, na których następuje utlenianie chlorków do chloru zbudowane są z tytanu pokrytego tlenkiem rutenu, natomiast katody, na których następuje redukcja sodu i powstawanie wodorotlenku sodu oraz wodoru, zbudowane są ze stopu kwasoodpornego z grupy Ni-Mo-Fe (*hastelloy*). Transformator z prostownikiem pozwa-

ła na uzyskanie stałego napięcia w komorze wynoszącego 32 V i prądu stałego o maksymalnym natężeniu 893 A. Zbiornik mieszczący 20 t, służący do rozcieńczania drobnej, oczyszczonej i osuszonej soli (pojemność użytkowa 15,5 m³), z osłoną przeciwko zamarzaniu, zapewnia wytwarzanie nasyconego roztworu solanki, która przechodzi przez zbiornik buforowy, a następnie ulega rozcieńczeniu przed wprowadzeniem do pierwszej komory elektrolizera. Na wyjściu z pierwszej komory elektrolitycznej, a przed wejściem do drugiej, ponownie doprowadzana jest woda rozcieńczająca. Mieszanka rozcieńczonego podchlorynu sodu i wodoru przesyłana jest do zbiornika magazynującego (pojemność użytkowa 3,5 m³). Górna część zbiornika jest przewietrzana w sposób pozwalający na rozcieńczenie powstającego wodoru w stosunku minimum 1:100. Mieszanina wodoru i powietrza odprowadzana jest do atmosfery.

Układ do elektrochlorowania wody uzupełniony jest urządzeniem do zmiękczenia zasilanym wodą z sieci. W zimie woda przechodzi przez podgrzewacz, co umożliwia utrzymanie w tym okresie temperatury wody powyżej 10 °C. Podobnie jak w jednostkach pilotażowych, system sekwencyjnego czyszczenia elektrod za pomocą kwasu solnego stanowi integralną część elektrochloratora.

Produkowany roztwór podchlorynu sodu wprowadzany jest do wody za pomocą dwóch pomp dawkujących (+ dwie zapasowe), zapewniających regulację przepływu roztworu podchlorynu sodu w zakresie od 83 do 900 dm³/h. Przepływ ten może być dostosowany do natężenia przepływu uzdatnianej wody oraz założonego i rzeczywistego stężenia chloru pozostałego w wodzie.

♦ **Wodociąg Choisy-le-Roi (region paryski):**

- wydajność zakładu uzdatniania wody: 300 tys. m³/d,
- wydajność elektrochloratora: 37 kgCl₂/h.

Elektrolizer składa się z dwóch równoległych zespołów złożonych z czterech połączonych szeregowo komór elektrolitycznych. Liczba par elektrod wynosi 768 (8×96). Zastosowane materiały są takie same jak w przypadku jednostki o wydajności 6 kgCl₂/h. Transformator z prostownikiem pozwala na utrzymanie stałego napięcia w komorze równego 35 V oraz prądu stałego o maksymalnym natężeniu 5.360 A. Dwa zbiorniki roztworowe o pojemności 70 m³, mieszczące po 76 t drobnej, oczyszczonej i wysuszonej soli, pozwalają na wytwarzanie nasyconego roztworu solanki. Solanka ta przepływa przez zbiornik buforowy, a następnie zostaje roz-

cieńczona przed wprowadzeniem do pierwszych i drugich komór każdego z zespołów elektrolizera.

Mieszanka solanki, rozcieńczonego podchlorynu sodu i wodoru przechodzi przez trzecie i czwarte komory i osiąga nominalne stężenie 6 gCl₂/dm³. Uzyskany roztwór przesyłany jest do 2–3 zbiorników magazynowych o pojemności 110 m³ każdy, natomiast wodór rozcieńczony w stosunku 1:100, w wyniku zastosowania intensywnego napowietrzania, odprowadzany jest do atmosfery. Integralną część elektrochloratora stanowi sekwencyjne urządzenie czyszczące elektrody za pomocą kwasu solnego. Rozcieńczony roztwór podchlorynu sodu jest następnie stosowany do dezynfekcji wody przed jej pompowaniem do sieci wodociągowej.

Podsumowanie

Metoda elektrochlorowania wody, dzięki niskiemu stężeniu wytworzonego podchlorynu sodu, ma cztery podstawowe zalety w porównaniu do stosowania stężonego technicznego podchlorynu sodu, gwarantując takie same efekty dezynfekcji wody:

- zachowanie właściwości chemicznych podchlorynu sodu w miarę upływu czasu,
- likwidację niebezpieczeństw związanych z transportem produktu i eksploatacją urządzeń,
- ograniczenie problemów związanych z korozją urządzeń do przechowywania, przesyłania i dawkowania podchlorynu sodu, co znacznie ogranicza zakres konserwacji urządzeń, zwiększa ich niezawodność, a przede wszystkim żywotność,
- ograniczenie przyrostu stężenia chloranów i bromianów w uzdatnionej wodzie.

Elektrochlorowanie stanowi technologię czystą i bezpieczną dla środowiska oraz znacznie poprawia warunki pracy, co sprawia, że europejscy producenci wody do picia zaczynają coraz chętniej stosować tę technologię. Zadowolające doświadczenia eksploatacyjne pozwalają już dziś na pełną realizację nowych elektrochloratorów przeznaczonych do końcowej dezynfekcji wody do picia w zakładach wodociągowych usytuowanych w centrach miast. Jednocześnie metoda ta pozwala, z zachowaniem całkowitego bezpieczeństwa, na prowadzenie chlorowania pośredniego na sieciach wodociągowych, a zwłaszcza tych, których realizacja przewidziana jest we Francji pod koniec 1996 roku.

Electrochlorination – A Prospective Method of Water Disinfection

On reviewing the advantages and disadvantages of water disinfection with chlorine preparations, the principles of, and the devices for, the production of sodium hypochlorite by electrolysis of an NaCl solution were discussed. On the example of two water treatment plants situated in the region of Paris (Saint-Maur-des-Fosses and Choisy-le-Roi), the experience of Trailigaz in water disinfection by electrochlorination was analyzed. The disinfection technology made use of in the two

treatment plants, which involves sodium hypochlorite produced in situ, was found to be safe and friendly to the environment. The advantages can be itemized as follows: The technology creates no environmental hazards even if applied in a treatment plant situated in the centre of a city or town. It eliminates any hazards concomitant with the transport of disinfecting agents. There is no risk of equipment corrosion.