

Jacek Wąsowski, Maria Waściszewska

## Technologiczno-techniczne i ekonomiczne aspekty dezynfekcji wody roztworami produkowanymi w elektrolizerach

Wytwarzanie chloru i jego związków z chlorku sodu metodą elektrolityczną stosowane jest na skalę przemysłową w zakładach chemicznych już prawie od 100 lat [1]. Jedną z ważniejszych grup odbiorców powyższych produktów, w tym zwłaszcza chloru gazowego, są zakłady wodociągowe. Problemy techniczne i uwarunkowania prawne związane z zapewnieniem bezpiecznego transportu chloru i jego odpowiedniego magazynowania, skłaniają do użytkowania w procesie uzdatniania wody (utlenianie, dezynfekcja) substancji mniej uciążliwych pod tym względem. Należy do nich przede wszystkim podchloryn sodu, przy czym jego techniczny roztwór jest podatny na chemiczny rozkład, z wytworzeniem uciążliwych dla zdrowia chloranów. Z tego względu podchloryn sodu (roztwór 12÷15%) musi być wymieniany w stacji uzdatniania wody przeciętnie co 3÷4 miesiące. Wyeliminowanie tej niedogodności jest możliwe w wypadku wytwarzania podchlorynu sodu w miejscu jego stosowania, tj. w samej stacji uzdatniania wody. Takiemu rozwiązaniu sprzyja odnotowany od ponad trzydziestu lat postęp w doborze materiału elektrod, konstrukcji ogni i podwyższeniu efektywności pracy elektrolizerów umożliwiającą wytworzenie podchlorynu sodu z chlorku sodu w systemie *on-site*. Metoda elektrolitycznego wytwarzania środka służącego do dezynfekcji wody z chlorku sodu ma następujące zalety [1–3]:

- wyeliminowanie zagrożenia dla personelu podczas transportu i obsługi urządzeń (dezynfektant jest wytwarzany na miejscu, jego stosowanie nie wymaga specjalistycznej obsługi, grup ratowniczych, sprzętu ochrony osobistej itp.),
- możliwość uruchomienia i zatrzymania produkcji dezynfektanta w dowolnej chwili,
- znacznie ograniczone problemy związane z korozją urządzeń,
- zgodność z przepisami i zaleceniami w dziedzinie ochrony środowiska, zwłaszcza w strefach miejskich (nie ma obowiązku utrzymania strefy ochronnej, zbędne są instalacje do neutralizacji dezynfektanta),
- stosunkowo niskie koszty eksploatacji, wynikające z niezbyt wysokiego zużycia energii elektrycznej i niskiej ceny NaCl,
- eksploatacja elektrolizerów jest prosta, zautomatyzowana i bezpieczna.

Metoda obarczona jest również pewnymi mankamentami, wynikającymi z konieczności:

- wyposażenia instalacji do wytwarzania dezynfektanta w podgrzewacz lub wymiennik ciepła w celu utrzymania temperatury solanki powyżej 10 °C,

- wyposażenia instalacji w wymiennik jonitowy, gdyż do przygotowania solanki powinna być stosowana woda miękka,
- okresowego czyszczenia elektrod,
- wprowadzania do wody pewnej ilości jonów chlorkowych wraz z dezynfektantem,
- zabezpieczenia przed wybuchem powstającego w tym procesie wodoru.

Powyższe mankamenty nie przesądzają jednak o tym, iż tzw. elektrochlorowanie jest przyszłościową metodą dezynfekcji wody, zarówno w zakładach wodociągowych o dużych, jak i małych wydajnościach.

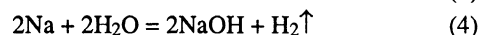
### Zasada wytwarzania dezynfektanta w elektrolizerach

W większości urządzeń w wyniku elektrolizy roztworu chlorku sodu zachodzą następujące procesy:

- na anodzie jony chlorkowe ulegają utlenieniu do chloru, przy czym powstają kwas chlorowodorowy i podchloryny według reakcji:



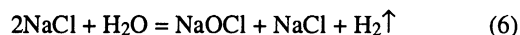
- na katodzie redukowane są jony sodu z wytworzeniem wodorotlenku sodu i wodoru według reakcji:



W wyniku zmieszania produktów elektrolizy powstają podchloryn sodu i chlorek sodu zgodnie z reakcją:

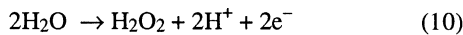
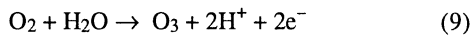
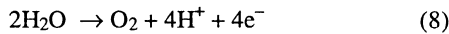
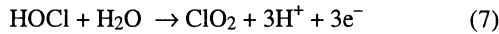


Sumaryczną reakcję wytwarzania podchlorynu sodu metodą elektrolityczną można zapisać następująco:



Roztwór podchlorynu sodu wytworzony w powszechnie stosowanych typach elektrolizerów podczas elektrolizy soli w temperaturze 15 °C, przy natężeniu prądu stałego 900÷5300 A i napięciu około 35 V, zawiera przede wszystkim chlor w stężeniu do ok. 6 kgCl<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> oraz chlorek sodu w stężeniu do ok. 19 kgNaCl/m<sup>3</sup>. Dodatkowo w roztworze mogą występować – w zależności od składu solanki – bromki, bromiany i chlorany w ilościach od kilku do kilkunastu g/m<sup>3</sup> [1,2]. Stwierdzono, iż stężenie i temperatura solanki oraz natężenie prądu zastosowanego w elektrolizerze mają wpływ na stężenie chloru w wyprodukowanym roztworze podchlorynu sodu.

W ostatnich latach pojawił się nowy rodzaj elektrolizerów wyposażonych w specjalne ogniwa umożliwiające separację produktów powstających na anodzie i katodzie, składające się z elektrod tytanowych pokrytych warstwą rutenu i irydu. W ogniwach tych z 3÷5% roztworu solanki można uzyskać, przy napięciu prądu stałego 9÷40 V i natężeniu 60÷1800 A, roztwór o wyższej sile utleniającej niż ta, która charakteryzuje działanie chloru. W tzw. systemie Miox (*mixed oxidants*) na elektrodach, oprócz reakcji przebiegających w typowych elektrolizerach (1)–(4) zachodzą jeszcze prawdopodobnie następujące reakcje dodatkowe [4,5]:



Reakcje te prowadzą więc do powstania szeregu substancji utleniających, w których największy udział mają chlor ( $\text{Cl}_2/\text{OCl}^-$ ) – ok. 95,9%, dwutlenek chloru ( $\text{ClO}_2$ ) – ok. 2,3% i ozon ( $\text{O}_3$ ) – ok. 1,8%. Stężenie chloru w mieszaninie Miox waha się, w zależności od typu elektrolizera, w granicach 0,6÷4,0  $\text{kgCl}_2/\text{m}^3$ . Otrzymany w wyniku elektrolizy produkt ma o około 200 mV wyższy od podchlorynu sodu potencjał redoks, co należy przypisać obecności w jego składzie wyżej wymienionych utleniaczy. Poza tym w roztworze odprowadzanym z elektrolizera pracującego w systemie Miox mogą być obecne w niewielkich ilościach chlorany i nadchlorany oraz jony  $\text{Na}^+$  i  $\text{Cl}^-$  [5].

Wytwarzana w elektrolizerach mieszanina produktów powstających na anodzie i katodzie bezpośrednio po wyprodukowaniu może być wprowadzona do wody zgodnie z jej zapotrzebowaniem na chlor, przede wszystkim w celu jej dezynfekcji. Według informacji amerykańskich instytucji badawczych, uzyskana w systemie Miox mieszanina utleniaczy odznacza się szybszym działaniem i wielokrotnie (1÷4 log) większą efektywnością dezynfekcji, w porównaniu z chlorem pochodzącym z wodnych roztworów chloru gazowego i podchlorynu sodu [6], a także skuteczniejszym unieszkodliwieniem bakterii i wirusów zawartych w wodzie, zwłaszcza w odniesieniu do *Clostridium perfringens*, *Cryptosporidium parvum*, *Gardia*, *Escherichia coli*, wirusów cholery i hepatitis [4,8]. Dodatkowymi korzyściami technologicznymi wynikającymi ze składu mieszaniny utleniającej Miox jest powstawanie w procesie dezynfekcji oraz systemie dystrybucji wody o 20÷50% mniejszej ilości THM i HAA5, w porównaniu ze stężeniem tych związków tworzonych przy udziale chloru, jak też skuteczne usuwanie i zapobieganie wtórnemu rozwojowi biofilmu na powierzchniach przewodów wodociągowych [7]. Podkreślane jest również to, że mieszanina Miox nie nadaje wodzie specyficznego zapachu i posmaku chloru, jej skład jest stabilny w ciągu 7 dób, oraz że pozostałość chloru w zdezynfekowanej wodzie utrzymuje się przez dłuższy czas. Wiele z tych informacji zostało także potwierdzonych w Polsce, o czym świadczą wyniki badań przeprowadzonych zarówno w skali laboratoryjnej jak i technicznej [9–11].

Techniczne instalacje do wytwarzania środków dezynfekcyjnych metodą elektrolityczną z chlorku sodu składają się z czterech głównych zespołów:

– urządzenia do przygotowywania wody technologicznej, którymi są filtr wstępny, urządzenie do zmiękczenia wody, podgrzewacz wody lub wymiennik ciepła,

– urządzenia do przygotowania roztworu solanki, którymi są zbiornik roztworowy oraz pompa solanki,

– elektrolizer, którego głównymi elementami są ogniwo lub ogniwa elektrolityczne, transformator z prostownikiem prądu oraz panel automatycznego sterowania,

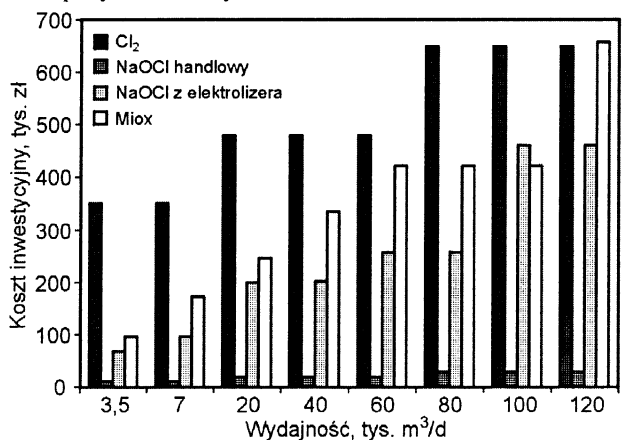
– urządzenia do gromadzenia i dawkowania wyprodukowanego dezynfektanta, którymi są zbiornik magazynujący wraz z wentylatorem służącym do rozcieńczania i mechanicznego odprowadzania wodoru oraz pompa dawkująca. W systemie Miox wodór nie stwarza zagrożenia, gdyż usuwany jest samoczynnie tuż za ogniwo elektrolitycznym.

Do produkcji dezynfektanta metodą elektrolityczną stosowany jest roztwór soli kuchennej o wysokiej jakości lub woda morska. Elektrolizery dostępne na światowym rynku różnią się konstrukcją ogniwa elektrolitycznego (ogniwo bez lub z separacją produktów powstających na anodzie i katodzie) oraz materiałem elektrod (grafit, stal nierdzewna, stop Ni–Mo–Fe *hastelloy*, ostatnio coraz częściej używany tytan oraz tytan pokryty powłokami tzw. rzadkich metali). W tabeli 1 zestawiono elektrolizery najczęściej stosowane w skali technicznej.

## Ocena ekonomiczna metody

Analizę ekonomiczną dezynfekcji wody prowadzonej za pomocą produktów elektrolizy solanki, tj. roztwór podchlorynu sodu oraz roztwór mieszaniny utleniaczy Miox, przeprowadzono dla zakładów wodociągowych o wydajności 3,5÷120 tys.  $\text{m}^3/\text{d}$ . Dodatkowo, w celach porównawczych, w analizie uwzględniono użycie w procesie dezynfekcji chloru gazowego oraz technicznego podchlorynu sodu. Dla wszystkich wariantów przyjęto dawkę środka dezynfekcyjnego równą 1  $\text{gCl}_2/\text{m}^3$  oraz czas amortyzacji 10 lat. Przy wykorzystaniu odpowiedniego programu kalkulacyjnego określono cztery charakterystyczne rodzaje kosztów, tj. koszty inwestycyjne, koszty obsługi systemu, koszt surowców poniesiony na wyprodukowanie 1000  $\text{m}^3$  wody oraz całkowite koszty poniesione w ciągu 10 lat.

Nakłady inwestycyjne przyjęte do obliczeń uwzględniają koszty podstawowych urządzeń technologicznych, budynku, urządzeń neutralizacyjnych, wyposażenia zapewniającego bezpieczeństwo. Szacunek kosztów został przeprowadzony w oparciu o ceny chloratorów i wyposażenia firmy Alldos, uśrednionych cen elektrolizerów dostępnych na krajowym rynku oraz cen elektrolizerów firmy Miox. Na rysunku 1 przedstawiono zmiany kosztów inwestycyjnych dla różnych sposobów pozyskania dezynfektantów, w zależności od dobowej



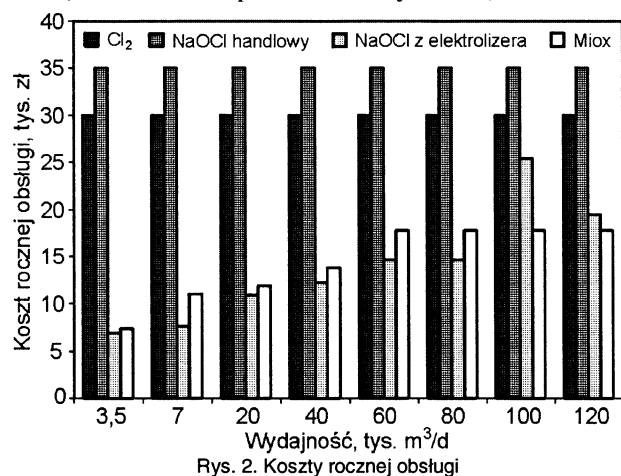
Rys. 1. Koszty inwestycyjne

Tabela 1. Podstawowe parametry elektrolizerów stosowanych w skali technicznej [1,12]

Producent	Elektrolizer	Wydajność kgCl <sub>2</sub> /d	Średnie zużycie energii elektrycznej kWh/kgCl <sub>2</sub>	Średnie zużycie soli kgNaCl/kgCl <sub>2</sub>
Ionics Inc.	Chloromat	75÷1135	5,1	1,75
Electrocatalitic Inc.	Chloropac	20÷435	5,0	3,0
Chemical Services Co.	Chlor-Tec	3÷900	5,0	3,5
Wallace & Tiernan Ltd.	OSEC	2÷1135	5,5	3,5
Eltech Internat. Co.	Sanilec	30÷1450	4,8	3,5
Oronizo de Nora Spa.	Seaclor	20÷2630	5,0	3,5
Miox Co.	SAL	1÷4,5	13,0	4,8
	Miox	11,5÷225	8,0	4,2

wydajności stacji uzdatniania wody. Z zależności tych wynika, iż najniższe (praktycznie pomijalne) koszty inwestycyjne dla całego przyjętego zakresu wydajności stacji uzdatniania wody wystąpiły przy stosowaniu handlowego podchlorynu sodu, natomiast najwyższe w wypadku użycia chloru gazowego, co było szczególnie widoczne dla małych i średnich wydajności stacji wodociągowych. Wytwarzanie dezynfektanta metodą elektrolityczną charakteryzowało się systematycznym wzrostem kosztów w miarę zwiększania wydajności stacji, wywołanym modułową rozbudową systemu. W wypadku mieszaniny Miox, koszt dla dużych stacji wodociągowych był na poziomie kosztów stosowania chloru gazowego.

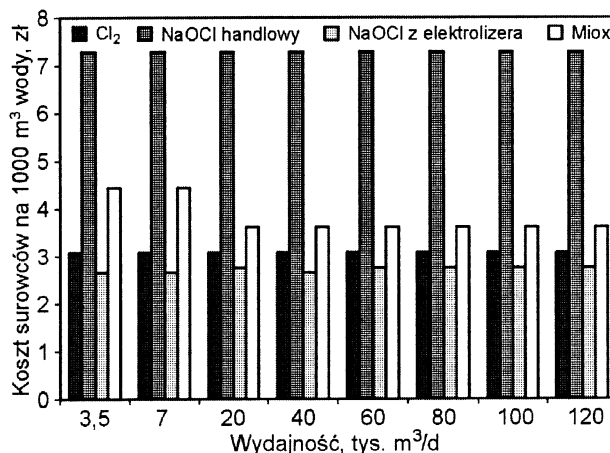
Do kosztów rocznej obsługi (rys. 2) zaliczono takie elementy jak robocizna, koszty części zamiennych, szkoleń i kursów bhp, legalizacji wyposażenia, opłaty środowiskowe, koszty ubezpieczeń (koszt surowców poddano osobnej analizie).



Rys. 2. Koszty rocznej obsługi

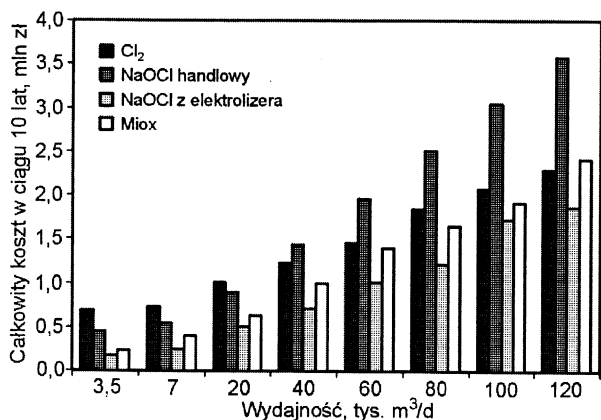
Wyniki przeprowadzonej kalkulacji wykazały, że koszty obsługi systemu z handlowym podchlorynem sodu były najwyższe, w porównaniu z innymi systemami, a ponadto były na stałym poziomie, bez względu na wydajność stacji. Na niższym poziomie, ale również w formie ustabilizowanej dla wszystkich uwzględnionych w obliczeniach wydajności stacji, kształtowały się koszty obsługi systemu z chlorem gazowym. Koszty metody elektrochlorowania były wyraźnie niższe od pozostałych oraz wykazywały wzrost w miarę wzrostu wydajności stacji (co rzutuje na koszt eksploatacji ogniwa). Poziom kosztów obsługi systemu wytwarzania podchlorynu sodu metodą elektrolityczną, aż do wydajności 80 tys. m<sup>3</sup>/d, był najniższy. Powyżej tej wydajności najkorzystniej kształtowały się koszty obsługi systemu Miox.

W kosztach eksploatacji (rys. 3) bardzo istotnym elementem są koszty środków chemicznych i energii elektrycznej. Na

Rys. 3. Koszt surowców na 1000 m<sup>3</sup> dezynfekowanej wody

podstawie dostępnych danych określono koszty surowców zużywanych do dezynfekcji na stacji produkującej wodę w ilości 1000 m<sup>3</sup>. Do obliczeń przyjęto następujące ceny: chlor gazowy – 3,10 zł/kg (pojemniki 1000 kg + transport), techniczny podchloryn sodu – 0,90 zł/dm<sup>3</sup> (wraz z kosztem transportu), sól – 0,40 zł/kg, energia elektryczna – 0,20 zł/kWh. Z analizy uzyskanych danych wynika, iż najwyższe koszty, utrzymujące się na stałym poziomie, wykazywał system z użyciem handlowego podchlorynu sodu. Koszty surowców wytwarzania mieszaniny Miox były najwyższe dla małych stacji (3500 m<sup>3</sup>/d i 7000 m<sup>3</sup>/d). Koszty chloru gazowego utrzymywały się na stałym poziomie i były niższe od kosztów systemu Miox, przy czym dla stacji o wydajności powyżej 20 tys. m<sup>3</sup>/d różnica w kosztach wyraźnie malała i wynosiła około 17%. Najniższe koszty były ponoszone w całym zakresie przyjętych wydajności stacji przy podchlorynie sodu wytwarzanym metodą elektrolityczną.

Z analizy kosztów całkowitych (rys. 4) wynika, że dla stacji wodociągowej o wydajności do 20 tys. m<sup>3</sup>/d najdroższy był chlor gazowy, natomiast w zakresie 40÷120 tys. m<sup>3</sup>/d najwyższe koszty całkowite ponoszone były przy stosowaniu technicznego podchlorynu sodu. Z kolei w pełnym zakresie wydajności całkowite koszty poniesione na podchloryn sodu wytworzony elektrolitycznie były najniższe (zwiększały się w miarę wzrostu wydajności stacji). System Miox charakteryzowały koszty podobne jak wytwarzanego elektrolitycznie podchlorynu, a więc najniższe dla małych stacji wodociągowych, z wyraźną tendencją wzrostową dla średnich i dużych stacji, przy czym warto podkreślić jest to, iż były one jednak w całym zakresie rozpatrywanych wydajności stacji niższe od chloru gazowego i handlowego podchlorynu sodu, zaś nieznacznie wyższe od podchlorynu sodu wytworzonego metodą elektrolityczną.



Rys. 4. Całkowite koszty poniesione w ciągu 10 lat

## Wnioski

♦ Metodę dezynfekcji wody produktami elektrolizy solanki wytwarzanymi w stacji uzdatniania wody – również dzięki takim zaletom, jak trwałość dezynfektanta, bezpieczeństwo i prostota obsługi urządzeń, ograniczenie problemów związanych z korozją, ograniczenie przyrostu stężenia chloranów w wodzie – należy traktować jako skuteczną alternatywę dezynfekcji wody chlorem gazowym, dwutlenkiem chloru bądź technicznym podchlorynem sodu. Jednocześnie metoda ta pozwala na prowadzenie chlorowania pośredniego na sieciach wodociągowych, co jest istotne przy minimalizacji zjawisk związanych z wtórnym zanieczyszczeniem wody, w tym będących efektem biologicznych i chemicznych ataków terystycznych.

♦ Spośród różnych systemów wytwarzania podchlorynu sodu z solanki metodą *on-site* najwięcej korzyści w aspekcie technologicznym należy przypisać systemowi Miox. Roztwór wyprodukowanej w tym systemie mieszaniny utleniającej wykazuje synergiczne, silniejsze niż podchloryn sodu czy chlor, działanie na mikroorganizmy obecne w dezynfekowanej wodzie. Szczególne znaczenie ma również tworzenie mniejszej ilości THM i HAA5 w wyniku reakcji składników roztworu dezynfekcyjnego z zanieczyszczeniami wody, skuteczne usuwanie biofilmu z przewodów wodociągowych, a także mniejsze dawki roztworu na potrzeby pokrycia zapotrzebowania wody na chlor.

♦ Z przeprowadzonej analizy ekonomicznej wynika, iż elektrolityczna metoda wytwarzania podchlorynu sodu i mieszaniny Miox jest korzystna szczególnie dla małych i średnich stacji wodociągowych. W stacjach o większych wydajnościach

tylko podchloryn sodu produkowany elektrolitycznie jest rozwiązaniem najkorzystniejszym ekonomicznie. Najmniej efektywne – w aspekcie kosztów – wydaje się stosowanie w procesie dezynfekcji wody handlowego podchlorynu sodu, pomimo najniższych nakładów inwestycyjnych związanych z użytkowaniem tego reagenta.

## LITERATURA

1. G. C. WHITE: Handbook of Chlorination and Alternative Disinfectants. Fourth Edition, Wiley Interscience, New York 1999.
2. P. DESTOUCHES, B. LANGLAIS: Elektrochlorowanie jako przyszłościowa metoda dezynfekcji wody. *Ochrona Środowiska*, 1996, nr 1, ss. 11–13.
3. L. W. CASSON, J. W. BESS: Conversion to On-Site Sodium Hypochlorite Generation – Water and Wastewater Applications. Lewis Publishers, New York 2003.
4. L. V. VENCZEL: Evaluation and Application of a Mixed Oxidant Disinfection System for Waterborne Disease Prevention. Ph. D. dissertation, University of North Carolina, Chapel Hill 1997.
5. W. L. BRADFORD, W. M. ROBSON: Mixed-oxidant generators versus on-site generation of sodium hypochlorite. LATA, Los Alamos 1998.
6. S. P. SHELTON, L. L. BARTON: A Review of the Effectiveness of Water Contaminated with Microorganisms. Report for LATA, Department of Biology, University of New Mexico, Albuquerque 1992.
7. B. HAMM: DBP Reduction Using Mixed Oxidants Generated on Site. Report American Water Works Association, 2002.
8. L. VANCZEL *et al.*: Inactivation of *Cryptosporidium parvum* oocysts and *Clostridium perfringens* spores by a mixed-oxidant disinfectant and by free chlorine. *Applied and Environmental Microbiology*, 1997, Vol. 63, No. 4, pp. 1598–1601.
9. J. WĄSOWSKI: Badania nad przydatnością mieszaniny utleniającej MIOX do dezynfekcji wody. Instytut Zaopatrzenia w Wodę i Budownictwa Wodnego Politechniki Warszawskiej, Warszawa 1995 (praca nie publikowana).
10. B. PACHOLEC: Dezynfekcja mieszaniną MIOX wody w SUW Falenica. Mat. konf. „Dezynfekcja wody”, Politechnika Warszawska, Warszawa 1998, ss. 62–71.
11. A. NOSEWICZ, E. ŁUCZAK, M. GIELERT: Próba zastosowania mieszaniny MIOX do dezynfekcji wody z ujęcia powierzchniowego Straszyn. Mat. konf. „Dezynfekcja wody”, Politechnika Warszawska, Warszawa 1998, ss. 72–82.
12. Materiały informacyjne Miox Corporation.

Wąsowski, J., Waściszewska, M. Technological and Economic Aspects of Water Disinfection With the Compounds Produced in Electrolyzers. *Ochrona Środowiska* 2003, Vol. 25, No. 4, pp. 23–26.

**Abstract:** The principles of operation of a typical system for disinfectant production from sodium chloride by the electrolytic method are described. The advantages and disadvantages of applying "electrochlorination" to water disinfection are compared with those of using gas chlorine or sodium hypochlorite as disinfectants (a popular approach widely practiced in water treatment plants). The benefits from utilizing the disinfectant at

the source of origin can be itemized as follows: elimination of environmental hazards, abatement of corrosion problems, reduction in the amount of THM and HAA5 in the treated water (when use is made of a mixture of oxidizers generated in the Miox system), more effective destruction of microorganisms in the water, and efficient removal of the biofilm from the water-pipe network. Economic considerations have shown that the production of sodium hypochlorite and a Miox mixture by the electrolytic method for water disinfection is cost-effective primarily in small and medium-size water treatment plants.

**Keywords:** Water disinfection, electrochlorination, Miox.