

Список литературы: 1. Yaning Z. Preparation and application of PbO₂ electrodes / Z. Yaning, W. Yazhen, L. Jindun // Inorganic Chemicals Industry. – 2006. – Vol. 38, № 10. – P. 8 – 11. 2. Кокарев Г.А. Интерпретация результатов измерения импеданса двуокисносвинцового электрода в растворах серной кислоты / [Г.А. Кокарев, Н.Г. Бахчисарайцян, А.Н. Смирнова, Г.И. Медведев] // Труды МХТИ. – 1967. – Вып. 54. – С. 169 – 175. 3. Веселовский В.И. Механизм процессов электрохимического синтеза при высоких кислородных потенциалах / [В.И. Веселовский, А.А. Раков, Э.В. Касаткин, А.А. Яковлева] // Адсорбция и двойной электрический слой в электрохимии. – М.: Наука, 1972. – С. 132 – 170. 4. Городецкий В.В. Кинетика и механизм разряда-ионизации хлора на окисных рутениево-титановых электродах / В.В. Городецкий, С.В. Евдокимов, Я.М. Колотыркин // Итоги науки и техники. – М.: ВИНТИ, 1991. – (Серия «Электрохимия»). – Т. 34. – 1991. – С. 84 – 153. 5. Бунэ Н.Я. Кинетика побочного электродного процесса выделения кислорода на ОРТА из хлоридных растворов / Н.Я. Бунэ, Г.А. Шиляева, В.В. Лосев // Электрохимия. – 1977. – Т. 13, № 10. – С. 1540 – 1546.

Поступила в редколлегию 14.03.11

УДК 621.357

О.О. СМИРНОВ, аспирант, НТУ «ХП»,
Г.Г. ТУЛЬСЬКИЙ, докт. техн. наук, проф. НТУ «ХП»,
О.Ю. БРОВІН, канд. техн. наук, наук. співроб. НТУ «ХП»,
Т.П. КУЛІКОВА, пров. інж. НТУ «ХП»,

ВПЛИВ pH НА КІНЕТИКУ АНОДНОГО ПРОЦЕСУ ПРИ ЕЛЕКТРОЛІЗІ ВОДНОГО РОЗЧИНУ ХЛОРИДУ НАТРІЮ

Розглянуто вплив pH на перебіг електрохімічного синтезу водних розчинів активного хлору. Визначені умови утворення ClO₂, що мають місце при мембранному електролізі водного розчину NaCl. Досліджено зміну pH аноліту в залежності від часу електролізу. Визначені оптимальні анодні потенціали та діапазон pH при електрохімічному утворенні діоксиду хлору.

Рассмотрено влияние pH на протекание электрохимического синтеза водных растворов активного хлора. Определены условия образования ClO₂, которые имеют место при мембранном электролизе водного раствора NaCl. Исследовано изменение pH анолита в зависимости от времени электролиза. Определены оптимальные анодные потенциалы и диапазон pH при электрохимическом образовании диоксида хлора.

The impact pH on to direction of electrochemical synthesis of water solutions of active chlorine is considered. The condition formations of ClO₂ at membrane electrolysis of water solution NaCl are certain. It is change pH at time dependence electrolysis is investigated. Optimal anodic voltage and a range pH are determined at electrochemical formation of dioxide of chlorine.

Вступ

Проблема забезпечення населення України доброякісною питною водою надзвичайно гостра і зумовлена, насамперед, такими чинниками, як низьке питоме водозабезпечення територій, забруднення джерел питного водопостачання, застарілі технології водопідготовки тощо.

Газоподібний хлор, що застосовується для знезараження питної води, через значний вміст органічних сполук у воді вже не є ефективним засобом знезараження.

Вступаючи в реакцію з органічними високомолекулярними сполуками хлор утворює хлорорганічні речовини, які є канцерогенами. Тому зважаючи на значне забруднення джерел питного водопостачання високомолекулярними сполуками, та відсутність ефективних технологій їх вилучення або руйнування в США та країнах Європейської спільноти, широке застосування набуває метод знезараження води розчинами що містять NaClO та ClO_2 [1 – 2].

В Україні на сьогоднішній день основними виробниками концентрованих розчинів «активного хлору» є тільки лише Дніпродзержинське ВО «Азот» та Калушський концерн «Ореана».

Враховуючи нестабільність розчинів при зберіганні і транспортуванні, забезпечення всіх потенційних споживачів своєю продукцією є досить витратним процесом, що значно збільшує собівартість продукції. Тому існує стійкий попит на локальні електрохімічні генератори концентрованих розчинів «активного хлору».

Лабораторна установка

Дослідна установка включала: мембранний електрохімічний генератор, бризковіддільник, напірну ємність із живлячим розчином NaCl , напірну ємність із дистильованою водою для підживлення католіту, катодний та анодний мірні циліндри для визначення потоку, реактор змішування продуктів реакцій та джерело живлення постійного струму Б5-46.

Катодна камера електролізера в момент запуску була заповнена 1,5 М розчином NaOH .

Самопливна подача розчину хлориду натрію до електролізера та проточний режим спрямовані на встановлення стаціонарного режиму електролізу.

Електроліз проводився в мембранному електролізері, який складався із анодного та катодного блоків, що відокремлювались катіонообмінною мембраною МФ-4-СК.

В якості аноду використовувалась титанова пластина, до якої була прикріплена просічно-тягнута сітка ОРТА, в якості катода – титанова пластина. Робоча площа аноду становила 52 см², відстань між електродами – 6 мм.

Електролізер в своїй конструкції також включав елемент охолодження. По тильні сторони від анода та катода розташовані охолоджуючі камери. Необхідність яких пов'язана із забезпеченням ефективного відводу тепла, що утворюється під час електролізу і сприянням у підтримці постійної температури електролізу. Доцільно, щоб вхідний патрубок через який подається розчин хлориду натрію був виконаний в нижній частині електролізера, а вихідний у верхній його частині. При цьому, вихідний патрубок розташовується не нижче верхнього рівня аноду.

Визначення гіпохлориту натрію відбувалося за допомогою метода йодометричного титрування.

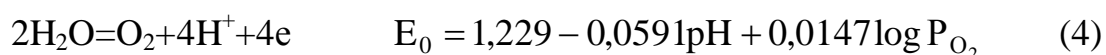
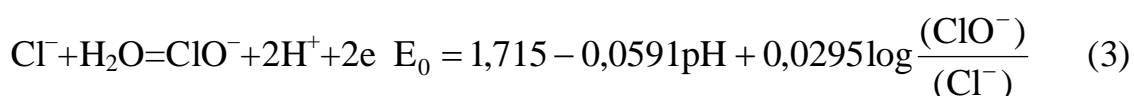
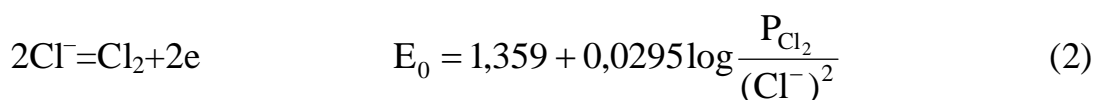
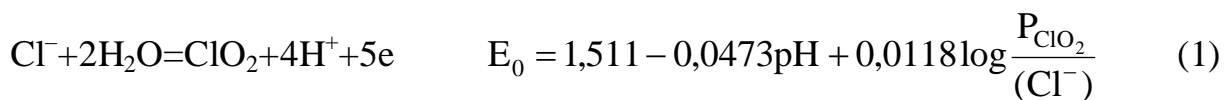
Для визначення діоксиду хлору його було попередньо відділено від хлору.

Зважаючи на значну розчинність діоксиду хлору, його було абсорбовано в 0,1 N розчині соляної кислоти при температурі 293...303 К [3].

Результати дослідження та їх обговорення

Під час ведення електролізу досліджувалась вплив рН аноліту на кінетику анодного процесу при електролізі водного розчину хлориду натрію з концентрацією 280 – 300 г·дм⁻³. Величина рН електроліту змінювалась в діапазоні від 2,5 до 4,5 одиниць та регулювалась шляхом підкислення розчину NaCl хлоридною кислотою.

В зазначеному діапазоні рН, концентрації NaCl та температури на ОРТА можливий перебіг наступних суміщених процесів:



А в об'ємі електроліту:



Збільшення рН хлоридного розчину призводить до зростання анодного потенціалу утворення ClO_2 (1).

Для діапазону рН 2,5...3,21 стандартний потенціал реакції виділення Cl_2 (2) перевищує стандартний потенціал реакції виділення ClO_2 (1).

Процес виділення кисню гальмується високою перенапругою через застосування ОРТА та високої концентрації NaCl . При рН від 3,21 до 4,5 було зафіксовано виділення ClO_2 .

Причому при збільшенні рН анодний потенціал виділення ClO_2 зсувається в більш електронегативну область до 1,288 В при рН = 4,5.

Основні технічні характеристики процесу електролізу наведені у таблиці.

Таблиця

Технічні характеристики процесу електролізу в мембранному електролізері

Параметр електролізу	Величина
Напруга на електролізері, В	3,75 – 4,27
Струмове навантаження, А	5,2
Температура, К	286 – 293
рН електролізу	2,5 – 4,5

Нами було встановлено, що в процесі роботи електролізера відбувалось значне підкислення аноліту, причому суттєві зміни відбувалися в перші хвилини електролізу.

Результати зміни рН електроліту в перші дві хвилини електролізу наведено на рисунку.

Зі збільшенням часу електролізу рН електроліту, встановлене в перші (1 – 2) хвилини було незмінним і залишалось стабільним поки тривав електросинтез.

Дослідження перебігу анодних процесів які супроводжуються зміною рН аноліту дозволено сформулювати вимоги до перебігу анодного процесу цільовими продуктами якого є газоподібний хлор з максимально можливим вмістом ClO_2 . для підтримання оптимального діапазону рН який забезпечує утворення ClO_2 .

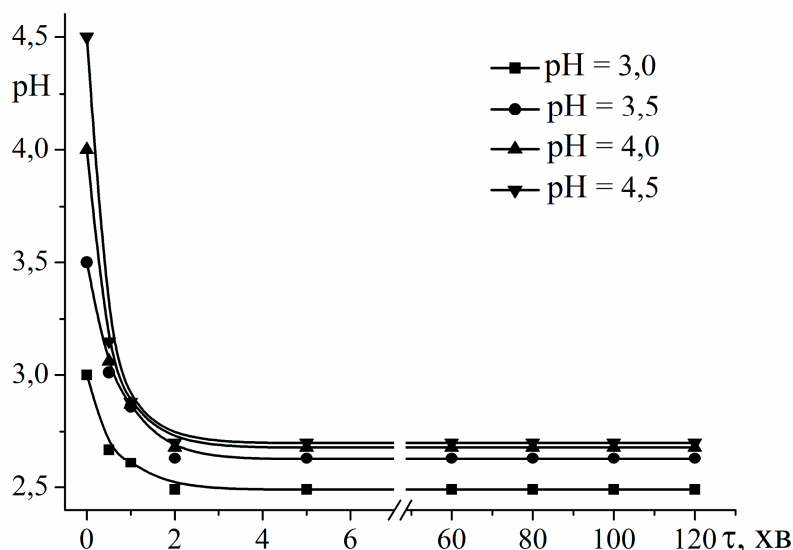


Рисунок – Зміна рН аноліту на початку електролізу

Термін перебування аноліту в анодній камері лабораторного електролізера повинен складати не більш ніж 0,5 хв.

Для досліджуваного лабораторного електролізера протікання електроліту задовольняє наведеним вимогам складає 3...6 мл·с⁻¹.

Титриметричні дослідження показали, що за таких умов ClO₂ складає 4...7 % від анодного газу.

Висновки.

Доведена можливість електрохімічного синтезу ClO₂ при мембранному електролізі розчину хлориду натрію. Встановлено, що процеси утворення ClO₂ і молекулярного Cl₂ перебігають одночасно при потенціалах що перевищують 1,35 В.

При рН 4,0...4,5 досягнуто максимальний вміст ClO₂ – 7 % у складі анодного газу.

Інший компонент анодного газу – хлор може бути використаний для одержання концентрованих (до 180 г·дм⁻³) розчинів NaClO.

Список літератури: 1. Слипченко В.А. Исследования альтернативных методов хлорирования питьевой воды. Диоксид хлора / В.А. Слипченко, А.В. Слипченко // Вода і водоочисні технології. – 2004. – № 4. – С. 31 – 35. 2. Петренко Н.Ф. Діоксид хлору як оптимальний засіб забезпечення якості питної води / Н.Ф. Петренко, А.В. Мокієнко, А.І. Боженко // Одеський медичний журнал. – 2007. – № 2 (100). – С. 75 – 78. 3. Clifford G. White's handbook of chlorination and alternative disinfectants / G. Clifford. – [5-th edition]. – New Jersey: John Wiley & Sons Inc., 2010. – 1060 p.

Надійшла до редколегії 14.03.11