

О.О. СМІРНОВ, аспірант, НТУ «ХПІ», м. Харків,
ХАССАН МУССА ДІАБ, аспірант, НТУ «ХПІ», м. Харків,
Г.Г. ТУЛЬСЬКИЙ, докт. техн. наук, доц., НТУ «ХПІ», м. Харків

ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ОДЕРЖАННЯ РІЗНИХ ФОРМ АКТИВНОГО ХЛОРУ ЕЛЕКТРОЛІЗОМ ВОДНОГО РОЗЧИНУ NaCl

Розглянуто теоретичні основи електрохімічного синтезу водних розчинів активного хлору в залежності від умов електролізу. Визначені основні форми активного хлору, що мають місце при електролізі водного розчину NaCl. Досліджено електрохімічний синтез водних розчинів активного хлору. Встановлені граничні анодні потенціали та діапазон рН при електрохімічному утворенні діоксиду хлору.

Рассмотрены теоретические основы электрохимического синтеза водных растворов активного хлора в зависимости от условий электролиза. Определены основные формы активного хлора, которые имеют место при электролизе водного раствора NaCl. Исследован электрохимический синтез водных растворов активного хлора. Установлены предельные анодные потенциалы и диапазон pH при электрохимическом образовании диоксида хлора.

The theoretical bases of electrochemical synthesis of water solutions of active chlorine depending on term of electrolysis are considered. The basic forms of active chlorine that take place at electrolysis of water solution NaCl are certain. It is electrochemical synthesis of water solutions of active chlorine are investigated. Limiting anodic voltage and a range pH are determined at electrochemical formation of dioxide chlorine.

Вступ.

Знезараження питної води в Україні здійснюється шляхом хлорування. З цією метою в ЄС та США застосовують діоксид хлору та розчини гіпохлоритів. Заміна газоподібного хлору на водні розчини активного хлору дозволяє при збереженні високої ефективності процесів знезараження значно підвищувати якість води завдяки відсутності в ній хлорованих органічних домішок. Тому актуальною задачею є розробка теоретичних основ можливості одержання концентрованих розчинів активного хлору на основі ClO₂.

Традиційна технологія одержання ClO₂ полягає у розкладанні хлоратів на спеціально створених виробництвах.

Що значно збільшує собівартість ClO₂ та ускладнює його транспортування.

Тому значний інтерес мають розробки одержання ClO_2 в локальних електролізерах [1]. Для визначення теоретичних умов одержання ClO_2 електролізом водних розчинів хлоридів необхідно розглянути термодинамічні характеристики процесу утворення ClO_2 .

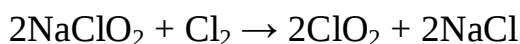
Теоретичні основи процесу.

Світова практика одержання діоксиду хлору основана на процесах відновлення хлориту натрію в кислому середовищі:

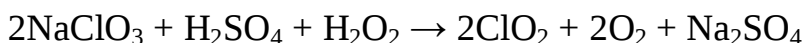
– взаємодія хлориту натрію з соляною кислотою:



– взаємодія хлориту натрію з молекулярним хлором, (NaClO , HClO):



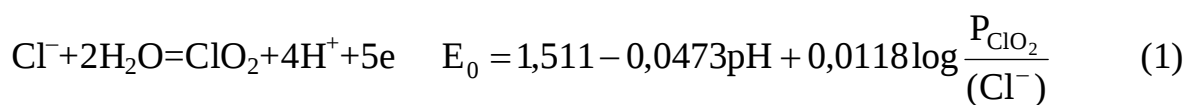
– взаємодія хлорату натрію з сірчаною кислотою і пероксидом водню:



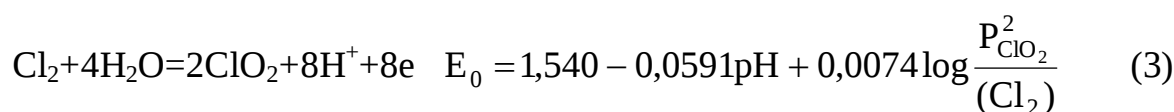
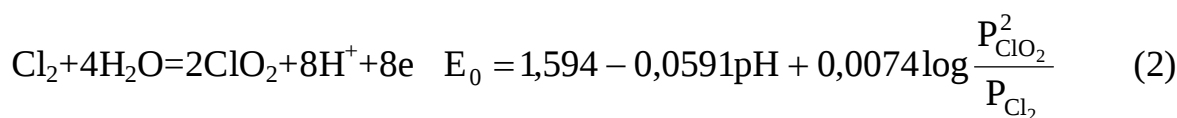
Крім наведених реакцій одержання діоксиду хлору, шляхом відновлення сполук хлору (III) та сполук хлору (V), утворення діоксиду хлору також можливо окисненням сполук хлору та молекулярного хлору.

У відповідності до термодинамічних розрахунків, утворення діоксиду хлору можливе окисненням:

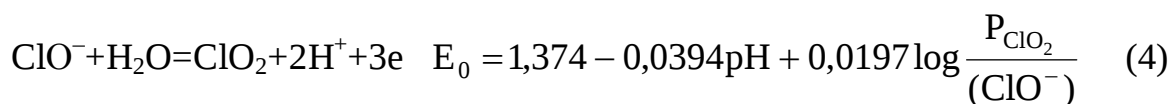
– хлорид іонів



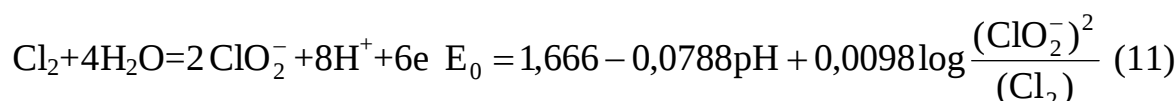
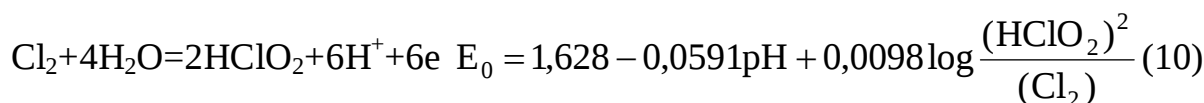
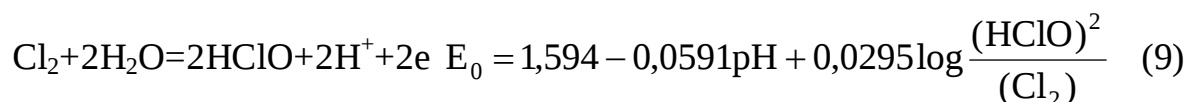
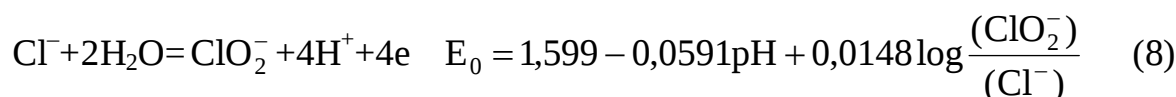
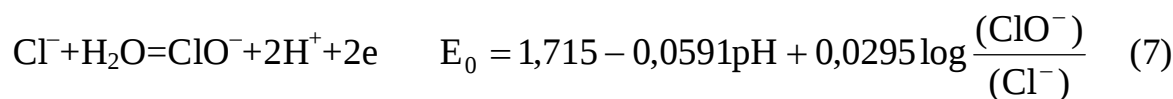
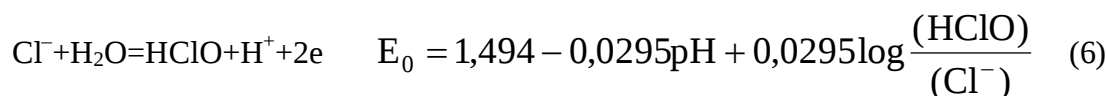
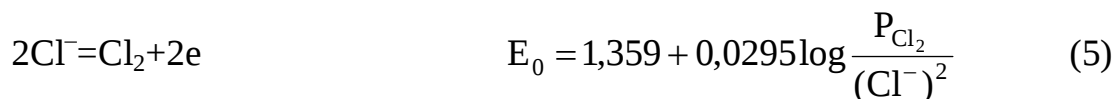
– хлору



– гіпохлориту



Паралельно з реакціями (1 – 4) можливий перебіг конкуруючих реакцій:



Діаграма стану $E - \text{pH}$ для системи Cl_2 , Cl^- , ClO^- , ClO_2^- , ClO_2 наведена на рисунку.

З рисунку видно, що область термодинамічного існування ClO_2 співпадає з областю існування HClO , ClO^- .

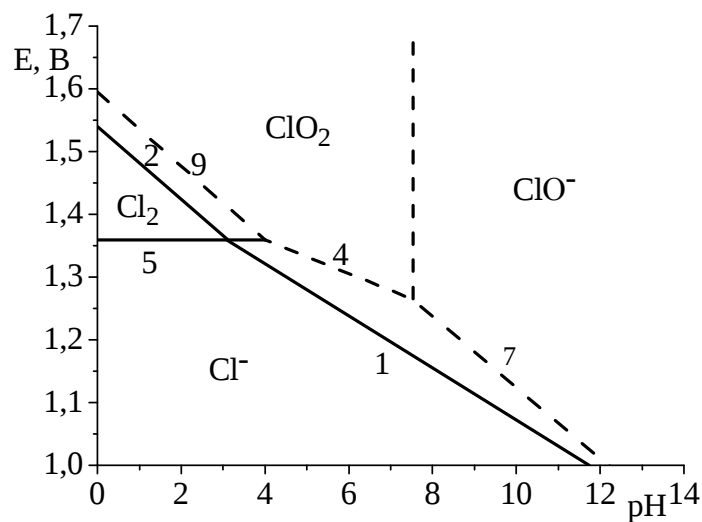
Утворення ClO_2 можливе через окиснення газоподібного хлору, що адсорбується на поверхні аноду, за реакцією (2), прямим окисненням Cl^- в діапазоні pH 3,1 ... 7,4 реакції (1, 8).

При цьому утворення HClO реакція (6), ClO^- реакція (7) і ClO_2^- реакція (8) перебігають при більш значних потенціалах.

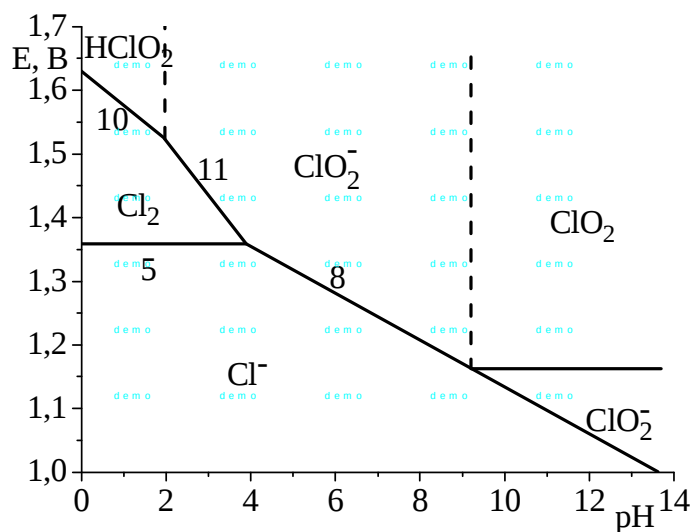
Найбільш перспективною з нашої точки зору є pH 3,5 – 4, при якому ще не відбувається гідролізу хлору і він також, при певних умовах, може окис-

люватись до ClO_2 .

Умовами, що сприяють перебігу цільової реакції одержання діоксиду хлору крім рН є потенціали між лініями 4 і 1, покриття аноду, висока концентрація хлорид іонів, та низький P_{ClO_2} .



а)



б)

Рисунок – Діаграма стану E – pH для системи:

а) Cl_2 , Cl^- , ClO^- , ClO_2 ; б) Cl_2 , Cl^- , ClO_2^- , ClO_2

Методика експерименту.

Процес електролізу досліджувався в 5 N розчині хлориду натрію.

Температура електролізу 303 – 308 К.

Такий діапазон температур забезпечував високу електропровідність розчину NaCl , та дозволяв проводити подальшу операцію утворення розчину

NaClO шляхом взаємодії хлору та розчину NaOH без застосування додаткової стадії охолодження продуктів електролізу. рН розчину змінювалось в діапазоні 2 – 7. Електроліз вели в мембранному електролізері який складався з анодного та катодного блоків відокремлених катіонообмінною мембраною. Площа аноду складала 52 см², відстань між електродами – 6 мм. В якості аноду застосовували сітку ОРТА, а катоду – сталеву пластину.

До аноду було заведено пластиковий капіляр, для вимірювання потенціалу. Визначення NaClO відбувалося за допомогою метода йодометричного титрування. Для визначення ClO₂ його було попередньо відділено від хлору.

Зважаючи на добру розчинність ClO₂, його було абсорбовано в 0,1 N розчині HCl при температурі нижче 313 K [3].

Результати дослідження та їх обговорення.

Під час випробувань електролізера експериментально були одержані розчини NaClO з концентрацією 85 – 110 г·дм⁻³. Перші 2 години роботи електролізер виходив на стаціонарний режим роботи, після чого робота електролізера стабілізувалася на рівні 6,3 г·год⁻¹ з виходом за струмом 94 %. Концентрація отриманого NaClO регулювалася швидкістю подачі вихідного розчину NaCl. Залежність форм активного хлору від величини анодного потенціалу та рН аноліту, наведеного на рисунку, була підтверджена проведеними аналізами отриманих розчинів.

Висновки.

В результаті проведених пошукових досліджень по використанню електролізу для отримання концентрованих розчинів активного хлору були проведені термодинамічні розрахунки системи Cl₂ – H₂O щодо можливості утворення діоксиду хлору.

Згідно з якими, утворення діоксиду хлору можливе у кислому середовищі, що в свою чергу значно доповнює спектр знезаражуючої дії гіпохлоритів.

Литература: 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 та ін.] // Одеський медичний журнал. – 2007. – № 2 (100). – С. 75 – 78. 3. Петренко Н.Ф. Аналитические методы определения в воде диоксида хлора, хлорит- и хлорат-анионов / Н.Ф. Петренко, Т.О. Деревянко, М.И. Кизлова // Актуальные проблемы транспортной медицины. – 2008. – № 4 (14). – С. 95 – 102.