

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ, МОЛОДІ ТА СПОРТУ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
«ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»**

Смирнов Олександр Олександрович



УДК 621.35

**ЕЛЕКТРОХІМІЧНИЙ СИНТЕЗ «АКТИВНОГО ХЛОРУ»
У ВИРОБНИЦТВІ КОНЦЕНТРОВАНИХ РОЗЧИНІВ NaClO**

Спеціальність 05.17.03 – технічна електрохімія

Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Харків – 2012

Дисертацією є рукопис.

Роботу виконано на кафедрі технічної електрохімії Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» Міністерства освіти і науки, молоді та спорту України, м. Харків.

Науковий керівник: доктор технічних наук, доцент
Тульський Геннадій Георгійович,
Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут», м. Харків,
професор кафедри технічної електрохімії

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор
Нефедов Володимир Георгійович,
ДВНЗ Український державний
хіміко-технологічний університет, м. Дніпропетровськ,
завідуючий кафедрою технічної електрохімії

кандидат технічних наук, доцент
Самойленко Сергій Олексійович,
Харківський державний університет
харчування та торгівлі, м. Харків,
доцент кафедри загальної та харчової хімії

Захист відбудеться «25» жовтня 2012 р. о 12⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.050.03 у Національному технічному університеті «Харківський політехнічний інститут» за адресою: 61002, м. Харків, вул. Фрунзе, 21.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» за адресою: 61002, м. Харків, вул. Фрунзе, 21.

Автореферат розісланий «19» вересня 2012 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради, д.т.н., проф.



Шабанова Г.М.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Сполуки хлору, що містять кисень, знаходять широке застосування в промисловості і комунальному господарстві України в процесах дезінфекції, знезараження, дезодорування води, вибілювання волокон тканин та паперу. Застосування водних розчинів NaClO та ClO_2 є ефективною заміною газоподібного хлору, що дозволяє уникнути недоліків які пов'язані з його використанням.

Заміна газоподібного хлору на гіпохлорит марки «А» на водоканалах України дала можливість значно поліпшити якість питної води. Гіпохлорит натрію є ефективним при його застосуванні у слаболужному та нейтральному діапазоні рН, тоді як ClO_2 – у нейтральному та кислому. Сумісне застосування діоксиду хлору та гіпохлориту натрію дозволяє охопити практично увесь спектр води, що підлягає дезінфекції, знезараженню, дезодоруванню, вибілюванню волокон тканин та паперу. Діоксид хлору є надзвичайно ефективним бактерицидом, який замінив хлор в країнах Європи та США. Застосування діоксиду хлору та водних розчинів гіпохлориту натрію в Україні стримується через відсутність відповідних виробництв. На теперішній день, в Україні, широке застосування знайшов електрохімічний синтез розчинів NaClO бездіафрагмовим методом, який не придатний для отримання гіпохлориту марки «А».

Мембранний електроліз водних розчинів NaCl є основою для одержання оксигенвмісних сполук хлору високої чистоти. В залежності від умов проведення електрохімічного синтезу мембранний електроліз дозволяє керувати напрямком перебігу анодної реакції з метою одержання не тільки газоподібного хлору, для подальшого виробництва NaClO , але й діоксиду хлору.

Результати досліджень електрохімічного синтезу розчинів «активного хлору» є основою для розробки технології та конструкції локальних генераторів концентрованих розчинів гіпохлориту натрію та діоксиду хлору. У зв'язку з цим розробка керованого по цільовій речовині електрохімічного синтезу «активного хлору» є актуальною науковою та прикладною задачею, яка визначила напрямок дисертаційних досліджень.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана у відповідності до планів науково-дослідної тематики кафедри технічної електрохімії НТУ «ХПІ» в рамках НДР МОН України: «Дослідження електродних рівноваг і кінетичних закономірностей в електрохімічних системах з метою ресурсозбереження та охорони довкілля» (№ ДР 0106U001503); «Дослідження електрохімічних процесів формування електродних матеріалів для потреб водневої енергетики та охорони довкілля» (№ ДР 0109U002410), де здобувач був виконавцем окремих розділів.

Мета і задачі дослідження. Метою дисертаційної роботи є удосконалення електрохімічного синтезу «активного хлору» у виробництві концентрованих розчинів NaClO .

Для досягнення поставленої мети поставлені наступні задачі:

- теоретично обґрунтувати можливість одержання діоксиду хлору електролізом водних розчинів хлоридів;
- дослідити суміщені анодні процеси, які перебігають при електрохімічному

синтезі діоксиду хлору з використанням методу вольтамперометрії;

- запропонувати стадійність електрохімічного синтезу діоксиду хлору;
- встановити вплив концентрації NaCl в аноліті на перенос протонуваної води через катіонообмінну мембрану електролізера;
- визначити технологічні параметри мембранного електролізу водного розчину NaCl при одержанні ClO₂ та гіпохлориту марки «А» (ГОСТ 11086 – 76);
- провести дослідно-промислові випробування електрохімічного генератора концентрованих розчинів «активного хлору».

Об'єкт досліджень – анодні і мембранні процеси при електролізі водних розчинів хлориду натрію, що перебігають при утворенні оксигенвмісних сполук хлору.

Предмет досліджень – закономірності перебігу суміщених анодних процесів при електролізі водних розчинів хлориду натрію в діапазоні рН 2,5 ... 4,5 і температурі до 308 К.

Методи досліджень. Дослідження кінетичних параметрів анодного процесу при електролізі здійснювалось методами стаціонарної та циклічної вольтамперометрії. Для елімінування омичних втрат було використано комутаційний метод. Дослідження кількісного та якісного складу оксигенвмісних сполук хлору, що утворилися в результаті анодного процесу, здійснювалось йодометричним титруванням та спектрофотометричним методом аналізу. Експериментальне визначення чисел переносу іонів через мембрану здійснювалось за допомогою методу Гітторфа.

Наукова новизна одержаних результатів полягає в тому, що на основі проведених досліджень вперше:

- визначені термодинамічні області суміщого існування оксигенвмісних сполук хлору та обґрунтований діапазон рН від 3,5 до 4,5 і величина анодного потенціалу до 1,4 В, за яких можливий селективний синтез ClO⁻, ClO₂⁻, ClO₂, шляхом окислення хлорид іону;
- встановлено, що при температурі до 308 К, яка значно нижче за температуру промислового хлорного електролізу, ОРТА проявляє каталітичну активність в процесі утворення діоксиду хлору при електролізі водного хлоридного розчину за рахунок гальмування суміщеної реакції – виділення кисню;
- запропонована стадійність електрохімічного утворення діоксиду хлору, лімітуючою стадією якої є рекомбінація радикальних частинок ClO· і O·;
- встановлено, що процес електрохімічного синтезу діоксиду хлору анодним окисленням водного розчину хлориду натрію перебігає за рахунок участі оксигенвмісних частинок радикального характеру;
- доведено, що зниження концентрації хлорид іонів, та рН аноліту сприяють прискоренню процесу переносу протонуваної води через катіонообмінну мембрану, що дозволяє керувати перебігом масообмінних процесів в мембранному електролізері.

Практичне значення одержаних результатів для галузі електрохімічних виробництв полягає в розробці технології електрохімічного мембранного синтезу ClO₂ та в удосконаленні технології одержання концентрованих розчинів «активного хлору». Запропоновані технологічні параметри мембранного електролізу водного розчину хлориду натрію, які дозволяють одержувати суміш хлору з діоксидом хлору

(ClO_2 до 8 об. %), або розчини NaClO з концентрацією до $200 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$. Визначені граничні робочі густини струму на оксидному рутенієво-титановому аноді при електрохімічному синтезі в процесі одержання концентрованих розчинів «активного хлору», які не призводять до руйнування активного шару анодів. Запропоновані технологічні параметри роботи мембранної установки. Наведений принцип роботи мембранної установки, дозволив мінімізувати вміст хлориду натрію в концентрованих розчинах гіпохлориту натрію. Також рекомендовані технологічні параметри дозволяють відмовитися від нагріву вихідного розсолу та охолодження продуктів електролізу.

Ефективність розробленої технології мембранного одержання концентрованих розчинів «активного хлору» доведена позитивними результатами дослідно-промислових випробувань на ДП «Хімпром» (м. Первомайський Харківської обл.), Первомайському комунальному виробничому управлінні водопровідно-каналізаційного господарства. Результати досліджень впроваджені в навчальному процесі кафедри технічної електрохімії НТУ «ХПІ» при викладанні дисциплін за спеціальністю 051301 – «Технічна електрохімія».

Особистий внесок здобувача. Положення і результати, що виносяться на захист дисертаційної роботи, отримані здобувачем особисто. Серед них: аналіз наукової та патентної літератури, участь у плануванні та проведенні теоретичних та практичних дослідженнях, аналіз та інтерпретація отриманих результатів, проведення термодинамічного аналізу одержання діоксиду хлору, встановлення кінетичних закономірностей анодного процесу при мембранному електролізі хлориду натрію з метою одержання концентрованих розчинів гіпохлориту натрію, виконання досліджень по впливу умов електролізу на стійкість оксидного рутенієво-титанового покриття аноду.

Апробація результатів дисертації. Основні положення та результати роботи доповідалися і обговорювалися на: II Університетській науково-практичній студентській конференції магістрантів Національного технічного університету «Харківській політехнічний інститут» (м. Харків, 2008); XVII, XVIII, XIX Міжнародних науково-практичних конференціях «Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я» (м. Харків, 2009, 2010, 2011); III, IV Міжнародної школи-семинаре молодих учених «Рост кристаллов» (м. Харків, 2009, 2010); Науково-технічній конференції «Молодіжний електрохімічний форум (МЕФ-2009, 2010)» (м. Харків, 2009, 2010); IV Всеукраїнській науковій конференції студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення» (м. Донецьк, 2010); III Міжнародній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (м. Київ, 2010); VI Українському з'їзді з електрохімії (м. Дніпропетровськ, 2011).

Публікації. Основні положення та наукові результати дисертаційної роботи опубліковані в 21 науковій праці, серед них: 9 статей у фахових наукових виданнях України, 1 патент України на корисну модель.

Структура дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, 5 розділів, висновків, додатків. Повний обсяг дисертації складає 147 сторінок; 27 рисунків за текстом; 8 таблиць за текстом; список використаних науково-технічних джерел 154 найменування на 20 сторінках; 3 додатки на 5 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність дисертаційної роботи, сформульовано мету і завдання наукового дослідження, показано зв'язок проведених досліджень з державними науковими програмами, висвітлено наукову та практичну важливість питань, що складають предмет дослідження дисертаційної роботи, а також надано загальну характеристику роботи.

Перший розділ присвячено системному аналізу науково-технічної інформації з сучасного стану технології розчинів «активного хлору». Проаналізовано методи отримання оксигенвмісних сполук хлору. Показано, що найбільш перспективним є використання локальних генераторів на основі електрохімічного методу одержання концентрованих розчинів «активного хлору». Це передбачає застосування мембранної технології водних розчинів хлоридів.

У другому розділі наведено опис матеріалів, вимірювальної апаратури, електролізних установок, мембранного електролізера, методик досліджень та виготовлення електродів.

Експериментальне дослідження кінетичних параметрів анодних процесів проводили із залученням методів стаціонарної та циклічної вольтамперометрії. Поляризаційні вимірювання виконували за допомогою потенціостата ПИ-50-1.1 із застосуванням ячейки ЯСЭ-2 з варіюванням швидкості сканування потенціалу в діапазоні від 1 до 50 мВ·с⁻¹. В якості аноду використовували титановий струмопідвід з оксидним рутенієво-титановим (ОРТА), оксидно-іридієвим (ОІТА), MnO₂ шаром, платину. В якості допоміжного електрода використовували платиновий електрод. Електродом порівняння був насичений хлоридсрібний. В роботі потенціали перераховані за шкалою нормального водневого електрода.

Для елімінування омичних втрат при одержанні поляризаційних залежностей використано комутаційний метод.

Для проведення ресурсних випробувань лабораторного електролізера для одержання концентрованих розчинів «активного хлору» використовували джерело постійного струму Б5-47 та СИП-35. Термостатування здійснювалося за допомогою термостата УТ-15, (регулювання температури відбувалось у межах заданої $\pm 0,1$ °С).

Для приготування електроліту та розчинів для аналізу використано реактиви марки «х.ч.» та «ч.д.а.»: NaCl, Na₂SO₄, Na₂S₂O₃, KI, NaOH, *o*-толідин, етандіову (H₂C₂O₄), хлоридну, сульфатну і ацетатну кислоти.

Розділення анодного газу проводили пропусканням суміші газів через поглинаючі розчини: для поглинання ClO₂ – суміш H₂C₂O₄ та HCl; для поглинання Cl₂ – розчин NaOH. Для визначення вмісту NaClO і NaClO₃ застосовано йодометричний метод. Вміст діоксиду хлору визначали йодометричним та фотокалориметричним методами.

Експериментальне визначення чисел переносу здійснювалося за допомогою методу Гітторфа.

В якості мембрани використовували МФ-4СК, Nafion-125.

Експериментальні дослідження проводили на лабораторній установці кафедри технічної електрохімії НТУ «ХПІ» (м. Харків), дослідно-промислові випробування – на ДП «Хімпром» (м. Первомайський Харківської обл.).

У **третьому розділі** наведено теоретичний аналіз можливості одержання ClO_2 електролізом розчинів хлоридів. Для цього розроблена діаграма стану E-pH для системи Cl_2 , Cl^- , ClO^- , ClO_2^- , $\text{ClO}_2 - \text{H}_2\text{O}$.

Виходячи з фізико-хімічних властивостей ClO_2 , показано, що електроліз розчинів хлоридів з метою одержання ClO_2 повинен проводитись в діапазоні температур 284 ... 308 К. При $\text{pH} \leq 7$ не відбувається диспропорціонування ClO_2 у воді. Температура електролізу не повинна перевищувати 308 К (температури розкладу ClO_2), але і примусове охолодження електроліту недоцільне через збільшення електричного опору електроліту. Діоксид хлору добре розчиняється у воді: при 291 К і тиску 10^5 Па розчин містить $108 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$ ClO_2 .

Аналіз діаграми стану E-pH для системи Cl_2 , Cl^- , ClO^- , ClO_2^- , $\text{ClO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ дозволив визначити області термодинамічно стійкого стану ClO_2 (рис.1).

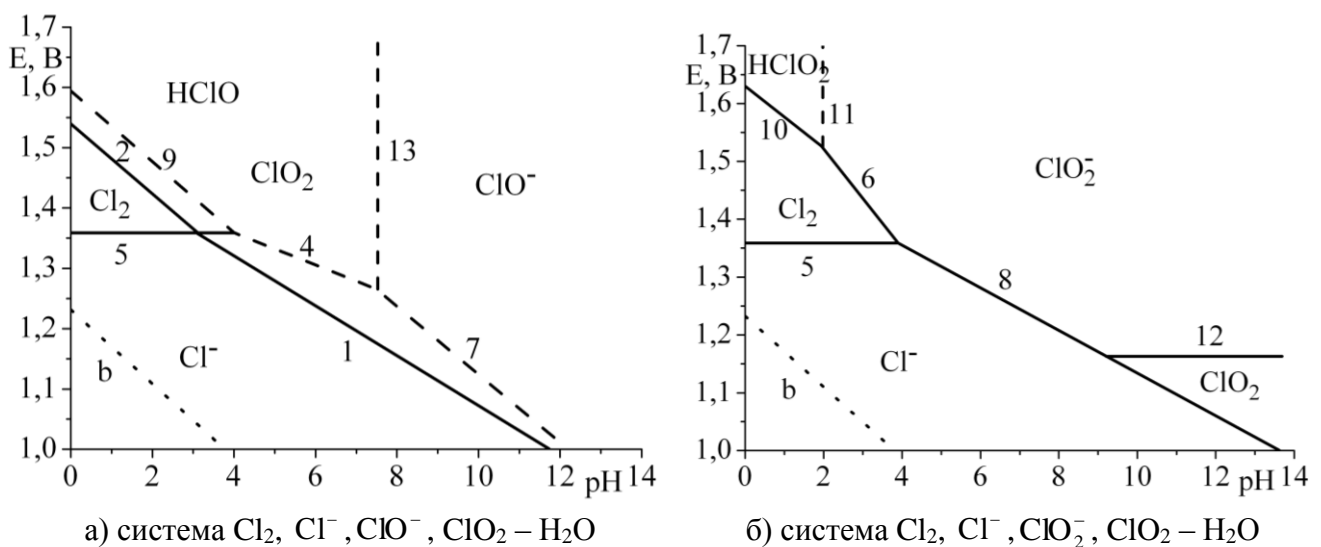


Рис. 1 – Діаграма стану E – pH

З наведених діаграм стану (рис. 1) виявлено, що в залежності від pH продуктами окислення Cl^- є: Cl_2 ; $\text{ClO}_2 + \text{HClO}$; ClO^- . Процес виділення кисню з води є конкуруючим процесу одержання сполук «активного хлору». Виділення кисню відбувається при потенціалах нижчих за потенціали виділення хлору та діоксиду хлору. Гальмування побічного процесу виділення кисню потребує застосування анодних матеріалів з високою перенапругою виділення кисню і низькою перенапругою утворення Cl_2 , ClO_2 і ClO^- . Концентрація хлориду повинна бути максимально можливою для конкретних умов електролізу. Збільшення концентрації хлорид іонів гальмує виділення кисню та полегшує утворення сполук «активного хлору».

У відповідності з приведеною діаграмою (рис. 1 а)), область термодинамічно стійкого існування діоксиду хлору (обмежена лініями 1, 2, 4, 7, 9) співпадає з областю існування HClO (4, 9) та гіпохлорит іону (7). Лінія 5 відповідає рівновазі іонів Cl^- з газоподібним хлором, лінії 1 і 4 – рівновазі іонів відповідно з ClO_2 і HClO .

В діапазоні pH 0 ... 3,1, при зміщенні потенціалу в позитивну область, можливе окислення Cl^- до молекулярного хлору, із наступним окисленням газоподібного хлору, що адсорбується на поверхні аноду, до ClO_2 . Можливість протікання процесу утворення ClO_2 за таким механізмом підтверджується електрохімічним синтезом

HClO_4 при підводі газоподібного хлору до поверхні аноду. Однак вихід за струмом такої реакції буде незначним. Суміщеними реакціями є утворення HClO та виділення хлору, різниця рівноважних потенціалів складає 54 мВ.

В діапазоні рН 3,1 ... 4,0, при зміщенні потенціалу в позитивну область, паралельно відбувається окислення Cl^- до Cl_2 і Cl^- до ClO_2 . Суміщеною реакцією і в цьому випадку є утворення HClO , що протікає при більш високих значеннях потенціалу. Проведений аналіз показує, утворення діоксиду хлору без суміщених процесів при електролізі хлоридних розчинів неможливе. Найбільш прийнятним є сумісне виділення діоксиду хлору та газоподібного хлору в діапазоні рН 3,1 ... 4,0, при якому утворений хлор не піддається диспропорціюванню у водному розчині.

В діапазоні рН 4,0 ... 7,5, при зміщенні потенціалу в позитивну область, відбувається пряме окислення Cl^- до діоксиду хлору. Суміщеною реакцією і в цьому випадку є утворення хлорноватистої кислоти, що протікає при більш значних значеннях потенціалу (на 54 ... 90 мВ).

В діапазоні рН 7,5 ... 14, при зміщенні потенціалу в позитивну область, відбувається пряме окислення Cl^- до ClO_2 . Суміщеною реакцією і в цьому випадку є утворення ClO^- , різниця рівноважних потенціалів складає 25 ... 54 мВ. Окислення Cl^- до ClO_2 також можливе при рН більше ніж 9,0 (рис. 1 б)). Однак практична реалізація такої реакції ускладнюється через відсутність анодних матеріалів з високою перенапругою виділення кисню та низькою перенапругою цільової реакції в цьому діапазоні рН. За таких умов не вдається досягти потенціалу виділення ClO_2 .

Тому більш перспективним для одержання ClO_2 окисленням Cl^- є діапазон рН 2,5 ... 4,5. При проведенні циклічних поляризаційних вимірювань в цьому діапазоні рН був зафіксований підйом струму при анодних потенціалах більш позитивних за 1,40 В, що відповідає сумісному протіканню реакцій утворення Cl_2 і ClO_2 (рис. 2).

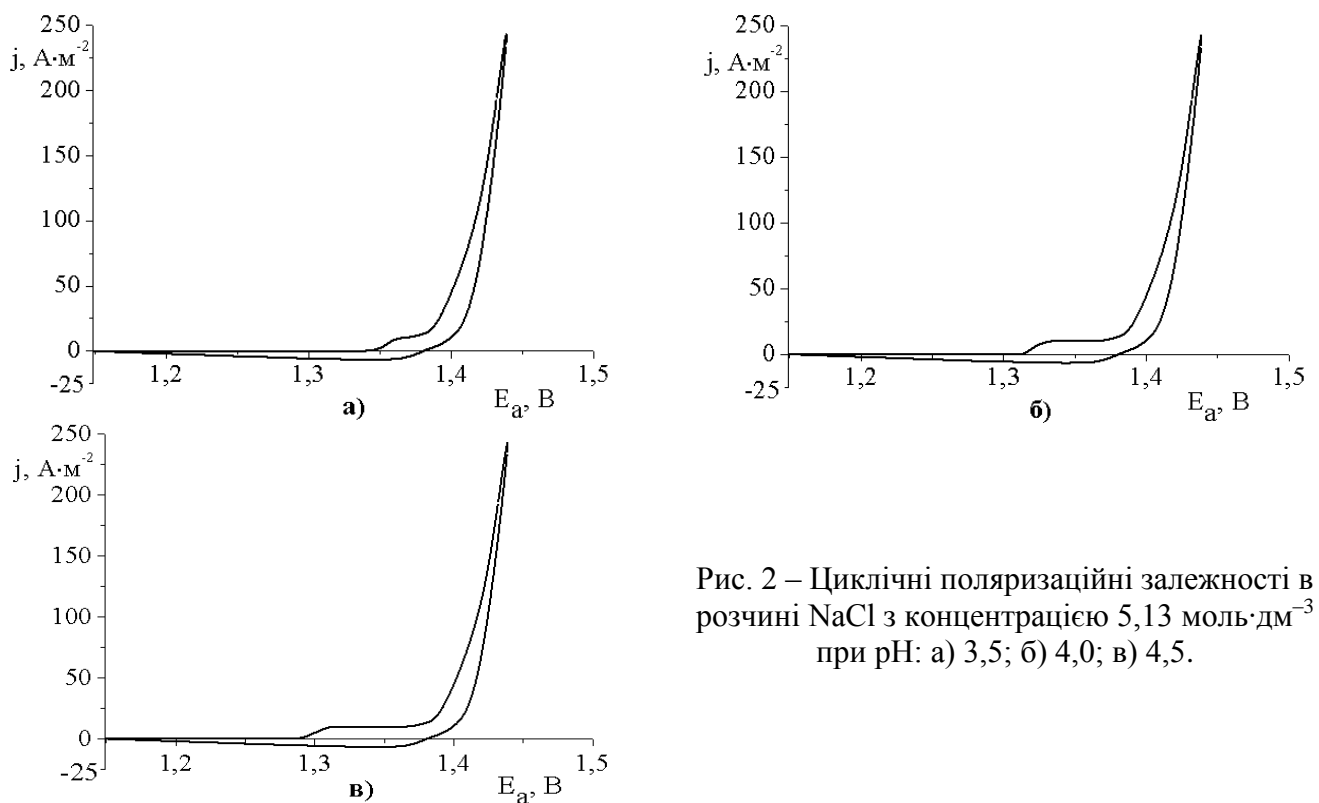


Рис. 2 – Циклічні поляризаційні залежності в розчині NaCl з концентрацією $5,13 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ при рН: а) 3,5; б) 4,0; в) 4,5.

В діапазоні рН 3,5 ... 4,5 рівноважний потенціал системи Cl^-/ClO_2 менший за рівноважний потенціал системи Cl^-/Cl_2 . На циклічних поляризаційних залежностях фіксується підйом густини струму до $9,4 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ при потенціалах, що відповідають зрушенню рівноваги системи Cl^-/ClO_2 в бік виділення ClO_2 . Залежність анодного потенціалу підйому густини струму від зміни рН корелюється з результатами розрахунків рівноважних потенціалів для системи Cl^-/ClO_2 . Що дозволяє зробити висновок про те, що зафіксований підйом густини струму відповідає процесу утворення ClO_2 за рахунок анодного окислення хлорид іону.

Базуючись на механізмі виділення хлору, запропоновано стадійність процесу електрохімічного утворення ClO_2 . Відповідно до якої ClO_2 утворюється шляхом рекомбінації адсорбованих на поверхні оксиднометалевого електроду оксигенвмісних частинок радикального характеру. Незалежність граничної густини струму утворення ClO_2 від рН вказує на те, що лімітуючою стадією при електрохімічному синтезі діоксиду хлору є стадія рекомбінації частинок $\text{ClO}\cdot$ і $\text{O}\cdot$ в молекулу ClO_2 . Стадійність за схемою (рис. 3) відбиває сукупність електродних процесів при електро-синтезі ClO_2 з хлоридного електроліту.

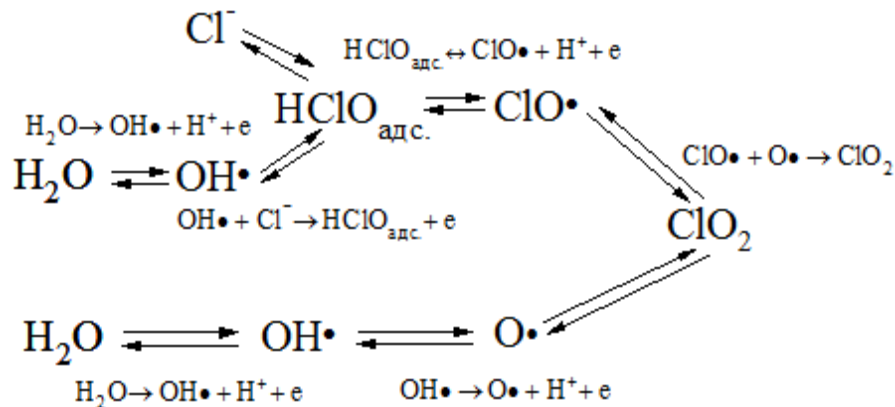


Рис. 3 – Схема стадійності електролітичного одержання ClO_2 з хлоридного електроліту

Відзначено, що ускладнення рекомбінації оксигенвмісних частинок на поверхні оксидного рутенієво-титанового покриття аноду відбувається зі збільшенням вмісту TiO_2 компоненту більше ніж 30 мол. %. Такий перебіг анодного процесу повністю корелюється з існуючими на теперішній час уявленнями про механізм хлорної реакції на ОРТА. У відповідності до яких зі збільшенням вмісту TiO_2 компоненту ОРТА ускладнюється утворення молекули кисню шляхом рекомбінації частинок $\text{O}\cdot$.

Платина і графіт не показали каталітичної активності в синтезі ClO_2 через високу перенапругу виділення як хлору так і кисню. Також негативні результати були одержані при використанні у якості аноду MnO_2 через низьку перенапругу виділення кисню.

Виходячи зі складу анодного газу в інтервалі робочих потенціалів 1,29 ... 1,40 В і рН 3,5 ... 4,5 діоксид хлору визначався індивідуально, а при потенціалах більш позитивних за потенціал виділення хлору, співвідношення утворення ClO_2 та Cl_2 , становило 1 : 12. З досліджених анодних матеріалів найкращий вихід за струмом ClO_2 одержаний при застосуванні ОРТА.

Зміна виходу за струмом анодних продуктів електролізу в розчині NaCl з концентрацією $5,13 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ в залежності від густини струму на ОРТА представлена у табл. 1.

Таблиця 1

Парціальний вихід за струмом (%) анодних продуктів електролізу в залежності від густини струму

Продукти електролізу	Густина струму, $\text{А} \cdot \text{м}^{-2}$				
	800	1000	1200	1500	2000
ClO_2	6,2	8,6	7,4	6,1	1,8
Cl_2	87,3	88,0	88,7	90,1	94,5
O_2	6,5	3,4	3,9	3,8	3,7

Зниження виходу за струмом ClO_2 при зростанні анодної густини струму більше $1000 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$, відбувається через гальмування стадій утворення частинок $\text{O} \cdot$ і прискорення перебігу процесів, пов'язаних з виділенням хлору (рис. 3).

Четвертий розділ присвячено дослідженню кінетики анодного процесу та процесів в мембрані при електролізі хлоридів натрію з концентрацією $2,56 \dots 5,13 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ в діапазоні рН $2,5 \dots 4,5$ і температурі електролізу $288 \dots 313 \text{ К}$. Досліджуваний діапазон концентрації NaCl і температури значно відрізняється від умов хлорного електролізу.

При температурі, що є значно нижчою за температуру промислового хлорного електролізу, суттєво зростає поляризація і поляризуємість аноду. Застосування ОРТА за таких умов обмежується критичним потенціалом $1,45 \text{ В}$. Густина струму, що відповідають такому значенню потенціалу при температурі 293 К , не дозволяють проводити процес електролізу з високою швидкістю і знаходяться в межах: $400 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$ для $5,13 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ NaCl та $200 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$ для $2,56 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ NaCl (рис.4). При збільшенні густини струму більше ніж $100 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$ значний внесок у вимірювані потенціали вно-

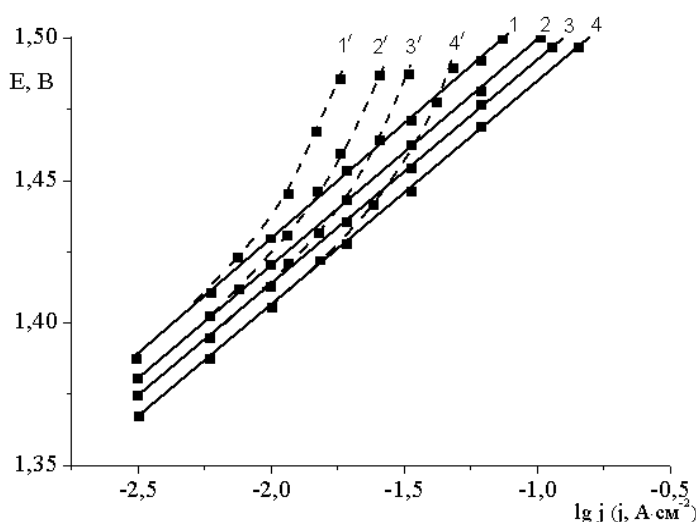


Рис. 4 – Анодні поляризаційні залежності при 293 К в розчині NaCl з рН = 4: 1, 2, 3, 4 – з врахуванням $\Delta E_{\text{ом}}$; 1', 2', 3', 4' – без врахування $\Delta E_{\text{ом}}$ з концентрацією (моль·дм $^{-3}$): 1 – 2,56; 2 – 3,42; 3 – 4,27; 4 – 5,13

сила омична складова напруги ($\Delta E_{\text{ом}}$). Збільшення $\Delta E_{\text{ом}}$ призводить до локального розігріву поверхні аноду, що негативно впливає на стабільність розчинів NaClO. Тому, якщо цільовим продуктом є утворення NaClO, то в конструкції електролізера необхідно передбачити можливість охолодження аноду.

Вплив температури електролізу на характер анодних гальваностатичних поляризаційних залежностей на ОРТА наведено на рис. 5. Зниження температури аноліту з 313 до 288 К призводить до підвищення анодного потенціалу, тафелівський нахил збільшується від 46 мВ при

313 К до 110 мВ при 288 К. Таким чином, зниження температури електролізу значно погіршує умови роботи ОРТА.

Більш низька температура електролізу сприяє підвищенню стабільності одержуваних як діоксиду хлору, так і NaClO , але значно знижує робочу густину струму. Тому максимально допустима температура електролізу повинна визначатися фізико-хімічними властивостями цільових продуктів. У випадку одержання гіпохлориту натрію така температура становить 298...308 К.

Зниження анодного потенціалу відбувається при зниженні рН аноліту (рис. 6). Зниження рН з 4,5 до 2,5 приводить до зниження поляризації аноду на 50 ... 60 мВ. При зменшенні поляризуємості з 83 мВ до 70 мВ. Подальше зниження рН електроліту призводить до руйнування поверхневого шару ОРТА.

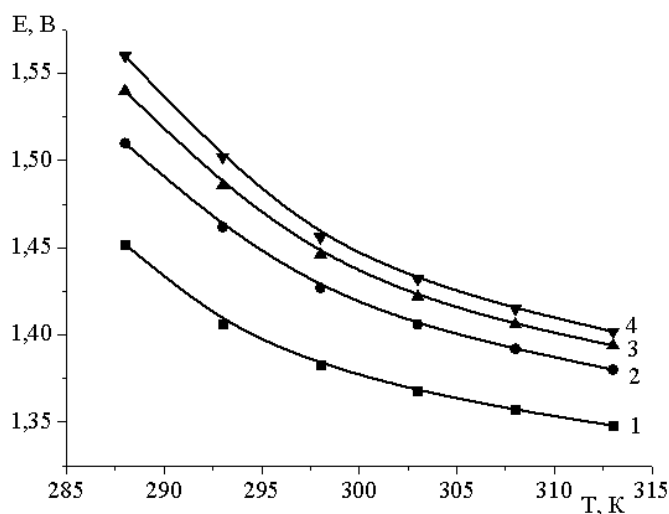


Рис. 5 – Зміна анодного потенціалу в $5,13 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ NaCl при рН = 4 від температури при робочій густині струму ($\text{А} \cdot \text{м}^{-2}$): 1 – 100; 2 – 500; 3 – 1000; 4 – 1500

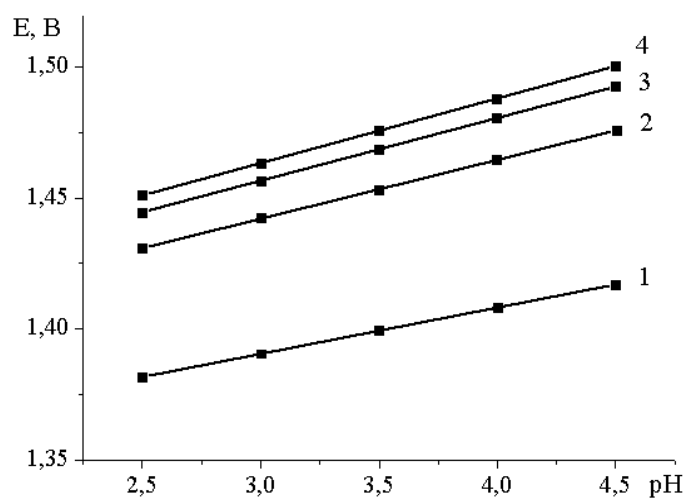


Рис. 6 – Зміна анодного потенціалу в $5,13 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ NaCl від рН при анодній густині струму ($\text{А} \cdot \text{м}^{-2}$): 1 – 100; 2 – 500; 3 – 800; 4 – 1000

Наведені результати досліджень вказують, що з'являються значні обмеження при застосуванні ОРТА для одержання концентрованих розчинів гіпохлориту натрію в результаті взаємодії анодного і катодного продуктів електролізу водного розчину хлориду натрію. Більш стійким в цих умовах є оксидний іридієво-титановий анод.

На рис. 7 наведено вплив вмісту IrO_2 у складі покриття малозношеного аноду на хід поляризаційних залежностей. При густині струму $1000 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$ потенціал анодного покриття IrO_2 (15 %)– RuO_2 (15 %)– TiO_2 (70 %) перевищує потенціал для RuO_2 (30 %)– TiO_2 (70 %) на 50 мВ, а для IrO_2 (30 %)– TiO_2 (70 %) до 110 мВ. Однак таке підвищення потенціалу компенсується можливістю досягнень високих швидкостей процесу. При застосуванні ОРТА з густиною струму $1500 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$, анодний потенціал склав 1,48 ... 1,54 В при електролізі $5,13 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ хлориду натрію при температурі 298 К. При цьому вихід хлору за струмом в цих умовах склав 95 ... 96 %. Такі дані дають право рекомендувати ОРТА до застосування при мембранному електролізі з метою подальшого одержання концентрованого розчину гіпохлориту натрію.

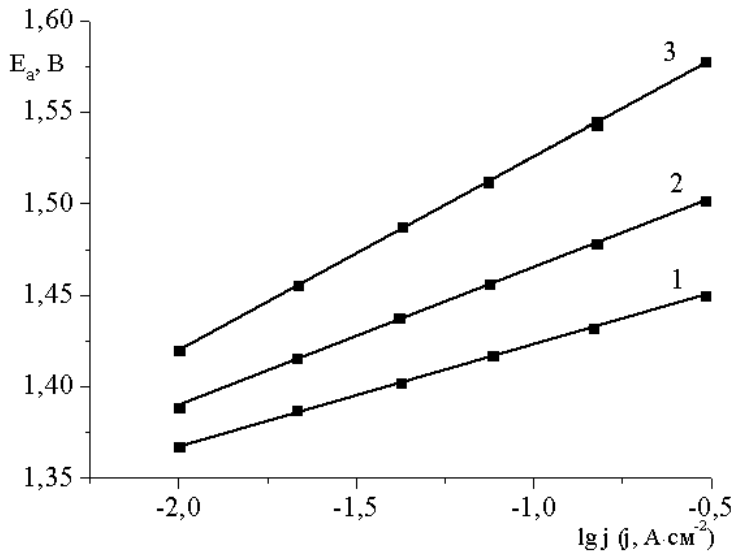


Рис. 7 – Вольтамперні характеристики в $5,13 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ розчині NaCl при 303 K та $\text{pH} = 4$ в залежності від складу електродного матеріалу: 1 – RuO_2 (30 мол. %)– TiO_2 (70%); 2 – IrO_2 (15 мол. %)– RuO_2 (15 мол. %)– TiO_2 (70%); 3 – IrO_2 (30 мол. %)– TiO_2 (70%).

перенесеної води визначали за методом Гітторфа при експлуатації мембранного лабораторного електролізера з непроточним режимом роботи. Одержані результати мали кореляцію з результатами одержаними за розрахунками відповідно до гідродинамічної моделі переносу протонірованої води Бреслау і Міллера (рис. 8) в області високих концентрацій NaCl.

Застосована модель зв'язує числа переносу води з концентрацією розчину

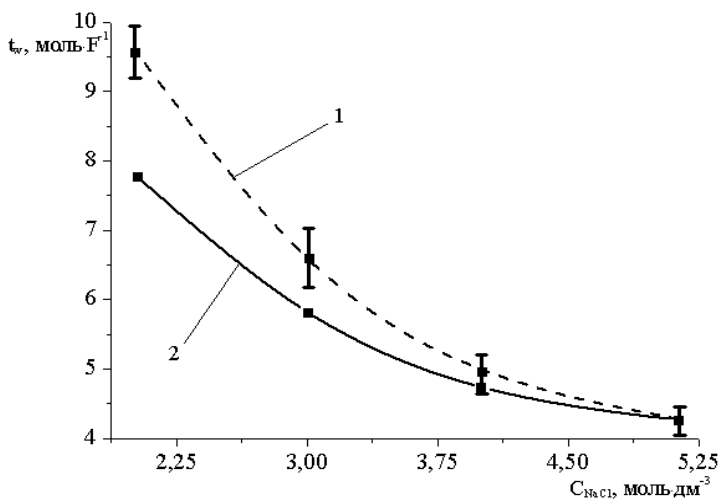


Рис. 8 – Залежність чисел переносу води від концентрації розчину хлориду натрію, який знаходиться в контакт з мембраною: 1 – експериментальна; 2 – розрахункова

зниженні pH аноліту в процесі електролізу. Наведені результати вказують на можливість керування кількістю перенесеної через мембрану води та зниження вмісту NaCl у кінцевих розчинах гіпохлориту натрію та відповідно витрат NaCl при електролізі.

Застосування катіонообмінної мембрани для відокремлення анодного та катодного просторів унеможливило попадання NaCl з аноліту у католіт, а в подальшому і в концентровані розчини NaClO. Що дозволяє знизити витрати NaCl на донасичення аноліту.

Доведено, що для забезпечення високої концентрації хлорид іонів в анодній камері слід враховувати перенос води через мембрану з анодного простору до катодного. Тому були досліджені фактори, які впливають на перенос протонірованої води з анодної камери в катодну через катіонообмінні мембрани Nafion-125 та МФ-4СК.

Експериментально кількість перенесеної води визначали за методом Гітторфа при експлуатації мембранного лабораторного електролізера з непроточним режимом роботи. Одержані результати мали кореляцію з результатами одержаними за розрахунками відповідно до гідродинамічної моделі переносу протонірованої води Бреслау і Міллера (рис. 8) в області високих концентрацій NaCl. Застосована модель зв'язує числа переносу води з концентрацією розчину NaCl, який знаходиться в контакт з мембраною і дозволяє визначити кількість протонірованої води, що пройде через мембрану до катодної камери. Результуюче число переносу води через катіонообмінну мембрану розраховували як суму кількості води переміщеної у складі іонної гідратної оболонки, і переносу дрейфуючої води яка механічно захоплюється іонами, що рухаються.

Розходження експериментальних та розрахункових даних при концентрації NaCl менше за $4 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ пов'язане з частковою гідратацією іонів в мембрані при

П'ятий розділ присвячено розробці мембранної технології одержання концентрованих розчинів NaClO . Також наведені результати роботи лабораторного електролізера та дослідно-промислової установки для одержання концентрованих розчинів «активного хлору».

Для розробки локальних генераторів концентрованих розчинів NaClO на основі проведених досліджень запропоновано проточний принцип роботи мембранного електролізера (рис. 9), який був реалізований при виготовленні дослідно-промислового мембранного електролізера.

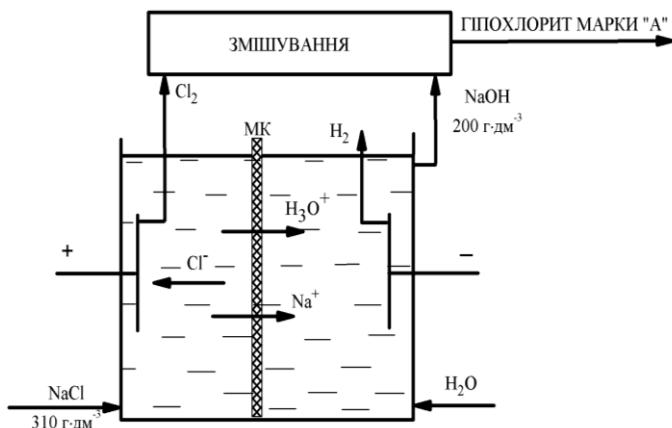


Рис. 9 – Принцип роботи мембранного електролізу для одержання концентрованого водного розчину NaClO

Лабораторний електролізер складався із анодного та катодного блоків, що відокремлювались катіонообмінною мембраною. В електролізній частині апарату вертикально розташовані анодна та катодна пластини. В якості аноду використовувалась титанова пластина, до якої була прикріплена просічно-тягнута сітка ОРТА, в якості катода – титанова пластина. Робоча площа електродів становила $0,05 \text{ м}^2$, густина струму $2000 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$, товщина шару аноліту та католіту $0,01 \text{ м}$. Простір катодної та анодної камер було обмежено анодом, катодом та гумовими прокладками. Утворення розчину гіпохлорита натрію здійснювався в реакторі змішування продуктів анодної та катодної реакцій.

Такий принцип роботи мембранного електролізера дозволив мінімізувати вміст хлориду натрію в концентрованих розчинах гіпохлориту натрію, а також відмовитися від нагріву вихідних компонентів і охолодження продуктів електролізу.

За результатами ресурсних випробувань лабораторного мембранного електролізера в режимі виробництва концентрованого розчину NaClO визначені складові матеріального балансу (табл. 2). Матеріальний баланс наведено за 1 годину роботи електролізера з струмовим навантаженням 100 А .

Таблиця 2

Матеріальний баланс роботи лабораторного мембранного електролізера

ПРИХІД, г		ВИТРАТИ, г	
АНОДНА КАМЕРА			
Розчин NaCl , $280 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$	1060	Хлор	125
		Діоксид хлору	0,9
		Кисень	1,1
		Збіднений розчин NaCl , $85 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$	545
КАТОДНА КАМЕРА			
Живляча вода	505,6	Водень	3,7
		Розчин NaOH , $200 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$	890
ВСЬОГО:	1565,6		1565,7

За результатами вимірювань кількість води, перенесеної з анодної камери до катодної за наведених умов складає 302 г. На підставі одержаних матеріальних потоків при роботі електролізера розраховано матеріальний баланс мембранного електролізу по воді (табл. 3).

Таблиця 3

Матеріальний баланс роботи мембранного електролізера по воді

ПРИХІД, г		ВИТРАТИ, г	
АНОДНА КАМЕРА			
З розчином NaCl, 280 г·дм ⁻³	806	З збідненим розчином NaCl В катодну камеру	504 302
ВСЬОГО:	806		806
КАТОДНА КАМЕРА			
Із анодної камери	302	На виділення водню	67,2
Живляча вода в катодну камеру	505,6	В розчині 200 г·дм ⁻³ NaOH	740,4
ВСЬОГО:	807,6		807,6

Результати матеріального балансу підтверджують можливість реалізації проточної схеми мембранного електролізу при одержанні концентрованих розчинів гіпохлориту натрію.

На підставі кінетичних характеристик електродних процесів при одержанні суміші Cl₂ + ClO₂ та концентрованого розчину NaClO встановлені технологічні параметри цих процесів (табл. 4).

Таблиця 4

Технологічні параметри одержання сполук «активного хлору»

Параметр електролізу	Цільовий продукт	
	Cl ₂ + ClO ₂	Гіпохлорит натрію марки «А» (180 г·дм ⁻³ NaClO)
Концентрація NaCl, г·дм ⁻³	280 ... 310	280 ... 310
Температура електролізу, К	286 ... 293	283 ... 303
pH електроліту	3,5 ... 4,5	2,5 ... 3,0
Анодний матеріал	RuO ₂ (30%) + TiO ₂ (70%)	IrO ₂ (30%) + TiO ₂ (70%)
Густина струму А·м ⁻²	800 – 1500	1000 – 3000
Напруга на ячейці, В	3,75 – 3,97	3,85 – 4,07
Питомі витрати ел. енергії, кВт·год/кг	Cl ₂ – 3,23 ... 3,42 ClO ₂ – 91,85 ... 97,25	2,90 ... 3,05

В залежності від технологічних параметрів мембранний електролізер експлуатувався в двох режимах. Перший режим мав за мету одержання анодного газу з вмістом ClO₂ до 8 %. Другий режим призначений для виробництва концентрованих розчинів NaClO шляхом безпосередньої взаємодії газорідинної суміші, що надходила з анодної камери та розчину гідроксиду натрію – із катодної камери.

На підставі дослідно-промислових випробувань установки для електрохіміч-

ного синтезу розчинів «активного хлору» в процесі прямого хлорування води на ДП «Хімпром» і в процесі електрохімічного синтезу концентрованих розчинів гіпохлориту натрію на базі Первомайського комунального виробничого управління водопровідно-каналізаційного господарства були одержані концентровані розчини NaClO з концентрацією до $200 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$, які відповідають ГОСТ 11086 – 76 «Гипохлорит натрия. Технические условия». Середній вихід за струмом для гіпохлориту натрію склав 94...96 %. В процесі експлуатації установка показала стабільні характеристики роботи. Такий електрохімічний генератор концентрованих розчинів «активного хлору» рекомендовано використовувати для обробки води в системах централізованого господарсько-питного водопостачання та водовідведення населених пунктів, в процесах дезінфекції, знезараження, дезодорування, а також вибілювання волокон тканин та паперу.

У **додатках** наведено акти дослідно-промислових випробувань установки для електрохімічного синтезу концентрованих розчинів «активного хлору» на ДП «Хімпром», Первомайському комунальному виробничому управлінні водопровідно-каналізаційного господарства, а також впровадження в навчальний процес.

ВИСНОВКИ

В дисертаційній роботі вирішена науково-прикладна задача – удосконалена технологія електрохімічного одержання оксигенвмісних сполук хлору, що мають дезінфікуючу, знезаражуючу і дезодоруючу дію: ClO_2 та концентрованого розчину NaClO .

Основні висновки по роботі:

1. Теоретично обґрунтована та експериментально підтверджена можливість одержання діоксиду хлору як одного з суміщених анодних процесів при електролізі концентрованого хлоридного розчину в діапазоні рН 3,5 ... 4,5, анодного потенціалу більше за 1,29 В і температурі до 308 К.

2. Результати кінетичних досліджень показали, що в діапазоні анодного потенціалу 1,29...1,40 В на ОРТА відбувається тільки утворення ClO_2 при електролізі водного розчину NaCl . Сумісне виділення ClO_2 і Cl_2 починається при анодному потенціалі більшому за 1,40 В.

3. Запропонована стадійність електрохімічного синтезу діоксиду хлору, яка включає паралельні стадії утворення радикальних частинок $\text{ClO}\cdot$ та $\text{O}\cdot$ з їх наступною рекомбінацією в ClO_2 . Показано, що процес утворення діоксиду хлору лімітується стадією рекомбінації радикальних частинок $\text{ClO}\cdot$ та $\text{O}\cdot$. Ці уявлення підтверджені кінетикою анодних процесів в досліджуваних умовах.

4. Експериментально встановлено, що оксидне рутенієво-титанове покриття анода має каталітичну активність в електрохімічному синтезі діоксиду хлору та селективність до побічного суміщеного процесу – виділення кисню у порівнянні з оксидним іридієво-титановим покриттям, платиною, графітом і діоксидом мангану.

5. Доведена можливість перебігу анодного процесу з промисловими густинами струму (до $3000 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$) в хлоридних розчинах в діапазоні температур 288 ... 308 К при застосуванні оксидного рутенієво-іридієвого покриття анода.

6. Встановлено, що при температурі до 308 К, рН 2,5 ... 3,0 густинах струму 1000 ... 3000 А·м⁻² перенос протонірованої води через катіонообмінну мембрану електролізера корелюється з витратами хлорид іонів на перебіг анодного процесу, що дозволило реалізувати проточну технологічну схему електролізу із мінімальним вмістом хлориду натрію в концентрованих розчинах NaClO.

7. Визначені технологічні параметри мембранного електролізу водного розчину NaCl для одержання: суміші Cl₂ з ClO₂, з максимальним вмістом ClO₂ 8 % або гіпохлориту натрію марки «А» (ГОСТ 11086–76). Запропоновано апаратурне оформлення удосконаленої технології, яке дозволяє експлуатувати установку мембранного електролізу за двома режимами роботи.

8. Позитивні результати дослідно-промислових випробувань установки показали можливість виробництва концентрованих розчинів «активного хлору» до 200 г·дм⁻³ і дозволяють рекомендувати одержані розчини для обробки води в системах централізованого господарсько-питного водопостачання населених пунктів, які повністю відповідають усім вимогам, що висуваються до дезінфікуючих засобів.

9. Результати досліджень пройшли тестові випробування на базі ДП «Хімпром» (м. Первомайський Харківської обл.) та Первомайському комунальному виробничому управлінні водопровідно-каналізаційного господарства, а також впроваджені у навчальний процес кафедри технічної електрохімії НТУ «ХП».

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Смирнов А.А. Физико-химические свойства оксидного свинцово-титанового покрытия анода / Г.Г. Тульский, И.В. Сенкевич, А.В. Назаров, А.А. Смирнов // Вісник НТУ «ХП». – Харків: НТУ «ХП». – 2007. – № 32. – С. 153 – 157.

Здобувачем досліджено залежність питомого електричного опору в електрохімічному синтезі неорганічних речовин від складу і умов одержання композиційного оксидного покриття малозношуваного аноду на основі оксидів неблагородних металів.

2. Смирнов О.О. Удосконалення електрохімічного способу одержання гіпохлориту натрію / О.О. Смирнов, Г.Г. Тульський // Вісник НТУ «ХП». – Харків: НТУ «ХП». – 2008. – № 10. – С. 163 – 167.

Здобувачем досліджено електрохімічний синтез водного розчину NaClO. Встановлено вплив рН на електрохімічне одержання NaClO.

3. Смирнов А.А. Применение мембранных технологий для получения растворов «активного хлора» / А.А. Смирнов, Хассан Мусса Диаб, Г.Г. Тульский // Вісник НТУ «ХП». – Харків: НТУ «ХП». – 2009. – № 21. – С. 100 – 104.

Здобувачем розглянуто можливість застосування мембранних технологій для одержання концентрованих розчинів «активного хлору». Запропоновано конструкцію електролізера, яка запобігає відновленню NaClO на катоді.

4. Смирнов А.А. Влияние природного солесодержания воды на возможность её электрохимического обеззараживания / Г.Г. Тульский, А.А. Смирнов, Хассан Мусса Диаб // Вісник НТУ «ХП». – Харків: НТУ «ХП». – 2009. – № 46. – С. 129 – 133.

Здобувачем досліджено електрохімічний синтез гіпохлориту натрію при електролізі розчинів хлориду натрію з низькою концентрацією. Встановлені граничні густини струму в залежності від концентрації хлориду натрію та температури електролізу.

5. Смирнов О.О. Теоретичні основи одержання різних форм активного хлору електролізом водного розчину NaCl / О.О. Смирнов, Хассан Мусса Діаб, Г.Г. Тульський // Вісник НТУ «ХП». – Харків: НТУ «ХП». – 2010. – № 30. – С. 160 – 164.

Здобувачем досліджено електрохімічний синтез оксигенвмісних сполук хлору при електролізі розчинів хлориду натрію. Встановлені діапазони рН та анодного потенціалу при електрохімічному синтезі «активного хлору».

6. Смирнов А.А. Анализ путей образования различных форм «активного хлора» при мембранном электролизе растворов хлоридов / А.А. Смирнов, Г.Г. Тульский, В.Б. Байрачный, Е.Н. Муратова // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: Новая идеология. – 2011. – № 2. – С. 156 – 160.

Здобувачем проведений термодинамічний аналіз електрохімічного синтезу водних розчинів «активного хлору». Визначено вплив умов електролізу водного розчину NaCl на форму «активного хлору».

7. Смирнов О.О. Вплив рН на кінетику анодного процесу при електролізі водного розчину хлориду натрію / О.О. Смирнов, Г.Г. Тульський, О.Ю. Бровін, Т.П. Кулікова // Вісник НТУ «ХП». – Харків: НТУ «ХП». – 2011. – № 27. – С. 42 – 46.

Здобувачем визначені умови утворення ClO₂, що мають місце при мембранному електролізі водного розчину NaCl. Досліджено зміну рН аноліту в залежності від часу електролізу.

8. Смирнов О.О. Електролізна установка для синтезу концентрованих розчинів NaClO та ClO₂ / О.О. Смирнов, Г.Г. Тульський, С.Г. Дерібо, Хассан Муса Діаб // Вісник НТУ «ХП». – Харків: НТУ «ХП». – 2011. – № 31. – С. 148 – 151.

Здобувачем визначено падіння напруги при електрохімічному утворенні NaClO та ClO₂.

9. Смирнов А.А. Совершенствование технологии электрохимического синтеза растворов «активного хлора» / Г.Г. Тульский, А.А. Смирнов, А.Ю. Бровин // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: Новая идеология. – 2011. – № 4(2). – С. 236 – 238.

Здобувачем проведені вольтамперні дослідження в залежності від рН хлоридного розчину. Встановлені оптимальні анодні густини струму та діапазон рН при електрохімічному утворенні діоксида хлору.

10. Смирнов А.А. Кинетика совместных процессов на анодах с комбинированным оксидно-металлическим покрытием в растворах сульфатной кислоты / Г.Г. Тульский, В.Б. Байрачный, Е.Н. Муратова, А.А. Смирнов // Украинский химический журнал. – 2011. – Т. 77, № 7. – С. 38 – 41.

Здобувачем досліджено вплив анодного потенціалу на перебіг суміщених процесів на поверхні оксидного свинцево-титанового покриття.

11. Пат. 56830 Україна, МПК (2011.01) C25B 11/00 Біполярний електрод для електрохімічних процесів / Смирнов О.О., Тульський Г.Г., Бровін О.Ю., Хассан

Мусса Діаб; заявник і патентовласник Нац-й техн. ун-т «Харківський політехн. ін-т». – № u201009224; заявл. 22.07.2010; опубл. 25.01.2011, Бюл. № 2.

Здобувачем проведено дослідження експлуатаційних характеристик біполярного електрода на основі полімерної несучої пластини.

12. Смирнов О.О. Вдосконалення електрохімічного способу одержання гіпохлориту натрію / О.О. Смирнов, Г.Г. Тульський // Тези доповідей II Університетської наук.-практ. конф. магістрантів Нац. техн. ун-та «Харк. політехн. ін-т» [Текст], (Харків, 25 – 27 березня 2008 р.): у 3-х т. – Т. 2 / оргкомітет: Л.Л. ТОВАЖНЯНСЬКИЙ (голова) [та ін.]. – Харків: НТУ «ХП», 2008. – С. 157.

Здобувачем визначений найбільший вихід за струмом NaClO в залежності від рН електроліту та продуктивність електрохімічного синтезу.

13. Смирнов О.О. Вплив природного вмісту солі у воді на можливість її електрохімічного знезаражування / О.О. Смирнов, Хассан Мусса Діаб // Матеріали XVII міжнар. наук.-практ. конф. [«Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я»], (Харків, 20 – 22 травня 2009 р.): у 2 ч. – Ч. 1 / оргкомітет: Л.Л. ТОВАЖНЯНСЬКИЙ (голова) [та ін.]. – Харків: НТУ «ХП», 2009. – С. 596.

Здобувачем досліджена конструкція електродного блоку для проточної ячейки знезаражування води, яка дозволяє мінімізувати омичні втрати напруги та турбулізувати потік аноліту.

14. Смирнов А.А. Влияние условий формирования оксидного кобальт-титанового покрытия на его фазовый состав и структуру / А.А. Смирнов, А.Ю. Бровин, Хасан Муса Діаб // Тезиси докладов III-ей Международ. школы-семинара молодых ученых [«Рост кристаллов»], (Харьков 13 – 16 сент. 2009 г.) / НАН Украины, НТК «Ин-т монокристаллов» [и др.] – Харьков: НТК «Ин-т монокристаллов», 2009. – С. 17.

Здобувачем проаналізовано вплив вмісту Co_3O_4 на електропровідність та каталітичну активність оксидного кобальт-титанового аноду.

15. Смирнов А.А. Применение мембранных технологий для получения растворов «активного хлора» / А.А. Смирнов, Хассан Мусса Діаб // Тези доповідей наук.-техн. конф. [«Молодіжний електрохімічний форум (МЕФ – 2009)»], (Харків, 22 – 25 вересня 2009 р.) / М-во освіти і науки України, Нац. техн. ун-т «ХП». – Харків: НТУ «ХП», 2009. – С. 100.

Здобувачем визначена оптимальна концентрація хлориду натрію при робочій густині струму. Встановлені технологічні параметри електрохімічного синтезу.

16. Смирнов А.А. Электрохимическое отбеливание целлюлозы / А.А. Смирнов, Хассан Мусса Діаб, Г.Г. Тульський // Зб. тез доповідей Четвертої Всеукр. наук. конф. студентів, аспірантів і молодих вчених [«Хімічні проблеми сьогодні»], (Донецьк, 16 – 18 березня 2010 р.) / відп. ред. О.М. Шендрік [та ін.]. – Донецьк: «Ноулідж» (донецьке відділення), 2010. – С. 201.

Здобувачем досліджено вплив концентрації хлориду натрію на білизну сульфатної целюлози та середній вихід за струмом гіпохлориту натрію.

17. Смирнов О.О. Перспективний електродний матеріал для електролізу розчинів хлоридів / О.О. Смирнов, О.Ю. Бровін, Г.Г. Тульський // Зб. тез доповідей III Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної

технології, (Київ, 21 – 23 квітня 2010 р.) / укладач О.В. Гайдай. – Київ: НТУУ «ХПІ», 2010. – С. 144.

Здобувачем досліджено вплив складу основних компонентів в оксидному кобальтово-титановому аноді на селективність стосовно реакції виділення хлору.

18. Смирнов О.О. Особливості експлуатації установки з електросинтезу розчинів гіпохлориту натрію у плавальному басейні спорткомплексу НТУ «ХПІ» / О.О. Смирнов, Г.Г. Тульський, Хассан Мусса Діаб // Матеріали XVIII міжнар. наук.-практ. конф. [«Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я»], (Харків, 12 – 14 травня 2010 р.): у 4 ч. – Ч. II / за ред. проф. Л.Л. ТОВАЖНЯНСЬКОГО. – Харків: НТУ «ХПІ», 2010. – С. 265.

Здобувачем досліджена конструкція електродного блоку для проточної ячейки знезаражування води, яка дозволяє мінімізувати омичні втрати напруги при її експлуатації.

19. Смирнов А.А. Влияние состава оксидного свинцово-титанового покрытия на его фазовый состав и структуру / А.А. Смирнов, Е.Н. Муратова // Тезисы докладов IV-ой Международ. школы-семинара молодых ученых [«Рост кристаллов»], (Харьков 15 – 18 сент. 2010 г.) / НАН Украины, НТК «Ин-т монокристаллов» [и др.] – Харьков: НТК «Ин-т монокристаллов», 2010. – С. 40.

Здобувачем проаналізовано вплив вмісту PbO_2 на електропровідність та каталітичну активність оксидного свинцево-титанового аноду.

20. Смирнов А.А. Теоретичні основи одержання різних форм активного хлору електролізом водного розчину NaCl / А.А. Смирнов, Г.Г. Тульський, Хассан Мусса Діаб // Тези доповідей наук.-техн. конф. [«Молодіжний електрохімічний форум (МЕФ – 2010)»], (Харків, 21 – 24 вересня 2010 р.) / М-во освіти і науки України, Нац. техн. ун-т «ХПІ». – Харків: НТУ «ХПІ», 2010. – С. 87 – 88.

Здобувачем встановлено вплив концентрації хлориду натрію на робочу густину струму. Встановлені технологічні показники електрохімічного синтезу.

21. Смирнов О.О. Обґрунтування технологічних параметрів електрохімічного синтезу розчинів «активного хлору» / О.О. Смирнов, Г.Г. Тульський // Матеріали XIX міжнар. наук.-практ. конф. [«Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я»], (Харків, 01 – 03 червня 2011р.): у 4 ч. – Ч. II / за ред. проф. Л.Л. ТОВАЖНЯНСЬКОГО. – Харків: НТУ «ХПІ», 2011. – С. 263.

Здобувачем досліджено вплив технологічних параметрів електролізу на утворення діоксиду хлору.

АНОТАЦІЇ

Смирнов О.О. Електрохімічний синтез «активного хлору» у виробництві концентрованих розчинів NaClO. На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.03 – технічна електрохімія. – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Харків, 2012 р.

Дисертацію присвячено удосконаленню технології електрохімічного синтезу концентрованих розчинів «активного хлору». На підставі вивчення кінетичних закономірностей встановлено стадійність утворення діоксиду хлору із хлоридного елек-

троліту, що надало змогу керувати складом анодного газу шляхом варіювання значенням анодного потенціалу, рН, та температури електролізу. Обґрунтований концентраційний діапазон електроліту, що дозволяє підвищити вихід продуктів електролізу. Відпрацьовано та запропоновано режими електролізу, що забезпечують одержання анодного газу різного складу і концентрації з високим виходом за струмом. Математичною обробкою результатів встановлено кількісний перехід протонуваної води через іонообмінну мембрану, виходячи з концентрації хлориду в аноліті. Запропонована проточна технологічна схема електрохімічного синтезу оксигенвмісних сполук хлору. Встановлено, що в діапазоні рН 2 ... 2,5 перенос води через мембрани типу МФ-4СК і Nafion дозволяє відмовитися від стадії донасичення аноліту твердою сіллю. Удосконалена технологія дає можливість знизити енергоємність виробництва концентрованих розчинів гіпохлориту натрію за рахунок відмови від нагріву вихідних компонентів і охолодження продуктів електролізу. Проведено дослідно-промислові випробування, які довели можливість застосування локального електрохімічного генератора концентрованих розчинів «активного хлору» в процесах електросинтезу NaClO та ClO_2 і електрохімічного знезаражування води.

Ключові слова: електрохімічний синтез, оксидний рутенієво-титановий анод, мембранно-електродний блок, діоксид хлору, «активний хлор», знезараження, виділення хлору.

Смирнов А.А. Электрохимический синтез «активного хлора» в производстве концентрированных растворов NaClO . На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.03 – техническая электрохимия. – Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», Харьков, 2012 г.

Диссертация посвящена совершенствованию технологии электрохимического синтеза концентрированных растворов «активного хлора». Теоретически обосновано и экспериментально доказано, что одним из совмещенных анодных процессов при мембранном электролизе водных растворов хлорида натрия является образование диоксида хлора. Изучена кинетика процесса ионизации-разряда хлора при электролизе водного раствора хлорида натрия. На основании изучения кинетических закономерностей предложена стадийность образования диоксида хлора из хлоридного электролита. Установленные кинетические закономерности позволили определить диапазоны анодного потенциала, рН, и температуры электролиза, варьированием которых возможно управлять составом анодного газа. Обоснован концентрационный диапазон электролита, который позволяет повысить выход продуктов электролиза. Отработаны и предложены режимы электролиза, которые обеспечат получение анодного газа различного состава и концентрации с высоким выходом по току. Математической обработкой результатов установлен количественный переход протонированной воды через ионообменную мембрану, исходя из концентрации хлорида в анолите. Предложена проточная технологическая схема электрохимического синтеза кислородсодержащих соединений хлора. Установлено, что в диапазоне рН 2 ... 2,5 перенос воды через мембраны типа МФ-4СК и Nafion позволяет отказаться от стадии донасыщения анолита твердой солью. Усовершенствованная технология дает возможность снизить энергоемность производства концентрированных раство-

ров гипохлорита натрия за счет отказа от нагрева исходящих компонентов и охлаждения продуктов электролиза. Предложенная конструкция электрохимической установки обеспечивает отвод анодного и катодного газов, а также позволяет определить выходы по току целевых и побочных процессов в зависимости от условий электролиза. Проведены опытно-промышленные испытания установки при электролизе растворов хлорида натрия. Растворы гипохлорита натрия, получаемые по усовершенствованной технологической схеме, полностью отвечают всем требованиям, которые предъявляются к дезинфицирующим средствам, и по своим характеристикам не уступают газообразному хлору, получаемому традиционным электролизом. Испытания показали стабильные и положительные характеристики работы локального электрохимического генератора концентрированных растворов «активного хлора» в процессах электросинтеза гипохлорита натрия и диоксида хлора, чем доказали эффективность работы в системах централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения и водоотведения при электрохимическом обеззараживании воды.

Ключевые слова: электрохимический синтез, оксидный рутениево-титановый анод, мембранно-электродный блок, диоксид хлора, «активный хлор», обеззараживание, выделение хлора.

Smirnov A.A. Electrochemical synthesis of «active chlorine» is in the production of the concentrated solutions of NaClO. Manuscript.

Thesis for the Degree of Candidate of Technical sciences in specialty 05.17.03 – Technical Electrochemistry. – National Technical University «Kharkiv Polytechnical Institute», Kharkiv 2012.

Dissertation is devoted to the improvement of technology of electrochemical synthesis of concentrated solutions of «active chlorine». On the basis of study of kinetic conformities to law the stages of formation of dioxide of chlorine is set from a chloride electrolyte, which has possibility to manage composition of anodic gas by varying the value of anodic potential, pH, and temperatures of electrolysis. The concentration range of electrolyte is grounded, that allow promoting the output of products of electrolysis. The modes of electrolysis, which provide the receipt of anodic gas of different composition and concentration with a high current output which has a special purpose matter, exhaust and offered. Treatment of results of researches is set by quantitative transition of hydrated proton of water through an ion exchange membrane, are coming from the concentration of chloride in anolyte. Proposed flow-through technological scheme of the electrochemical synthesis of oxygen are containing chlorine compounds. Is established that in the pH range of 2 ... 2.5 transfer of water through the membrane-type МФ-4СК and Nafion eliminates the stage of additional saturation of anolyte solid salt. Improved technology allow reducing energy intensity of production of the concentration solution of hypochlorite sodium by eliminating the heating and cooling the initial components of the electrolysis products. It is conducted experimental-industrial test, which led to possibility of application of local electrochemical generator of concentrated solutions of «active chlorine» in the processes of electrosynthesis of NaClO and ClO₂ and electrochemical water disinfection.

Key words: electrochemical synthesis, oxide ruthenic-titanic anode, membrane-electrode block, dioxide of chlorine, «active chlorine», disinfestations, evolution of chlorine.



Відповідальний за випуск
канд. техн. наук, доц. кафедри технічної електрохімії НТУ «ХПІ»
Артеменко В.М.

Підп. до друку 18.09.12.
Умов. друк. арк. – 1,2.
Зам. № 2-809.

Формат 60×84 1/16.
Облік. вид. арк. 1,0.
Ціна договірна.

Спосіб друку – ризографія
Тираж 100 прим.

ХНУРЕ. Україна. 61166, Харків, просп. Леніна, 14

Віддруковано в навчально-науковому
видавничо-поліграфічному центрі ХНУРЕ
61166, Харків, просп. Леніна, 14