

**Г.І. ТКАЧЕНКО, А.І. ОВЕРЧЕНКО, Г.Г. ТУЛЬСЬКИЙ**, докт. техн. наук,  
доцент, **В.Б. БАЙРАЧНИЙ**, канд. техн. наук, доцент

### Дослідження кінетичних параметрів електрохімічного синтезу кисеньвмісних сполук хлору

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  $\text{NaClO}$  та  $\text{ClO}_2$  є ефективною заміною газоподібного хлору, що дозволяє уникнути недоліків, які пов'язані з його використанням [1, 2].

З термодинамічного аналізу умов існування  $\text{NaClO}$  та  $\text{ClO}_2$  встановлено, що перспективним для одержання  $\text{ClO}_2$  окисненням  $\text{Cl}^-$  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  $\text{Cl}_2$  і  $\text{ClO}_2$ .

В діапазоні рН 3,5 ... 4,5 рівноважний потенціал системи  $\text{Cl}^-/\text{ClO}_2$  менший за рівноважний потенціал системи  $\text{Cl}^-/\text{Cl}_2$ . На циклічних поляризаційних залежностях фіксується підйом густини струму до  $9,4 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$  при потенціалах, що відповідають зрушенню рівноваги системи  $\text{Cl}^-/\text{ClO}_2$  в бік виділення  $\text{ClO}_2$ . Залежність анодного потенціалу підйому густини струму від зміни рН корелює з результатами розрахунків рівноважних потенціалів для системи  $\text{Cl}^-/\text{ClO}_2$ . Це дозволяє зробити висновок про те, що зафіксований підйом густини струму відповідає процесу утворення  $\text{ClO}_2$  за рахунок анодного окислення хлорид-іону.

Базуючись на механізмі виділення хлору, запропоновано стадійність процесу електрохімічного утворення  $\text{ClO}_2$ . Відповідно до нього  $\text{ClO}_2$  утворюється шляхом рекомбінації адсорбованих на поверхні оксидно-металевого електроду оксигенвмісних частинок радикального характеру. Незалежність граничної густини струму утворення  $\text{ClO}_2$  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  $\text{ClO}_2$ .

Відзначено, що ускладнення рекомбінації оксигенвмісних частинок на поверхні оксидного рутенієво-титанового покриття аноду відбувається зі збільшенням вмісту  $\text{TiO}_2$  до значень, більших ніж 30 мол. %. Такий перебіг анодного процесу повністю корелює з існуючими на теперішній час уявленнями про механізм хлорної реакції на ОРТА у відповідності до яких зі збільшенням вмісту  $\text{TiO}_2$  у ОРТА ускладнюється утворення молекули кисню шляхом рекомбінації частинок  $\text{O} \cdot$ .

Платина і графіт не показали каталітичної активності в синтезі  $\text{ClO}_2$  через високу перенапругу виділення як хлору, так і кисню. Також негативні результа-

ти 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.

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

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 гіпохлориту натрію здійснювався в реакторі змішування продуктів анодної та катодної реакцій.

В залежності від технологічних параметрів мембранний електролізер експлуатувався в двох режимах. Перший режим мав за мету одержання анодного газу з вмістом  $ClO_2$  до 8 %. Другий режим призначений для виробництва концентрованих розчинів  $NaClO$  шляхом безпосередньої взаємодії газорідинної суміші, що надходила з анодної камери та розчину гідрооксиду натрію – з катодної камери.

В процесі прямого знезараження води і в процесі електрохімічного синтезу концентрованих розчинів гіпохлориту натрію 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.

Запропонований 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.

#### **Список літератури:**

1. *Тульский Г.Г.* Анализ путей образования различных форм «активного хлора» при мембранном электролизе растворов хлоридов / *Г.Г. Тульский, В.Б. Байрачный* // Вопросы химии и химической технологии. – 2011. – № 2. – С. 156 – 160.

2. *Байрачный В.Б.* Кинетика совместных процессов на анодах с комбинированным оксидно-металлическим покрытием в растворах сульфатной кислоты / *В.Б. Байрачный, Г.Г. Тульский, Е.Н. Муратова* // УХЖ. – 2011. – Т. 77. – № 7. – С. 38 – 41.