

А.А. СМИРНОВ, ХАССАН МУССА ДИАБ,

Г.Г. ТУЛЬСКИЙ, докт. техн. наук, НТУ «ХПИ», г. Харьков, Украина;

ПРИМЕНЕНИЕ МЕМБРАННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ РАСТВОРОВ «АКТИВНОГО ХЛОРА»

Досліджено електрохімічний синтез водного розчину NaClO з концентрацією 80...120 г/дм³. Розглянуто можливість застосування мембранних технологій для одержання концентрованих розчинів «активного хлору». Запропоновано конструкцію електролізера, яка запобігає відновленню NaClO на катоді. Визначена концентрація хлориду натрію при робочій густині струму. Визначені технологічні показники електрохімічного синтезу.

The electrochemical synthesis of solution NaClO with concentration 80...120 г/дм³ has been researched. The application possibility membrane technology for reception of the concentrated solutions of «active chlorine» is considered. The design cell has been offered. It allows preventing recovery NaClO on the cathode is offered. Concentration of chloride of sodium is defined at working density of a current. Technological parameters of an electrochemical synthesis are established.

Постановка задачи. Острота экологических проблем дезинфекции и дезодорирования воды в Украине диктует необходимость тщательного анализа ситуации и поиска путей ее решения. В настоящее время констатировано загрязнение поверхностных водоемов и водосточников стоками более чем 2350 объектов (из них 40 % без очистки или с очисткой, не отвечающей санитарно-гигиеническим требованиям) [1].

В связи с этим акцентировано внимание на модернизации существующих сооружений очистки хозяйственно-бытовых и промышленных сточных вод с внедрением эффективных современных технологий на основе проведения экспертной оценки научного, технического, технологического и санитарно-гигиенического уровня разработок в области очистки сточных вод. На решение этих проблем направлена общегосударственная программа «Питьевая вода Украины» [2], главная цель которой – улучшить обеспеченность населения Украины питьевой водой нормативного качества в пределах научно обоснованных нормативов питьевого водоснабжения и улучшения на этой основе состояния здоровья людей. Одним из заданий является разработка со-

временных технологий очистки и кондиционирования поверхностных вод с учетом новых нормативных требований к качеству воды [3].

В этом аспекте пристальное внимание в настоящее время уделяется дезинфектантам – продуктам электрохимической активации воды, то есть электрохимически активированным растворам. Обеззараживание с применением электрохимических технологий, в сравнении с другими методами, обладает рядом преимуществ, в частности, возможностью получать электрохимически активированные растворы непосредственно на станции водоподготовки, из обычной воды, то есть без использования исходных агрессивных и токсичных реагентов.

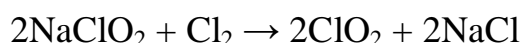
Диоксид хлора как обеззараживающее средство в водоподготовке привлек особое внимание ученых в 70-е годы после того, как было установлено, что использование хлора в технологических схемах водоподготовки приводит к дополнительному загрязнению воды токсическими хлорорганическими соединениями, которые имеют канцерогенное и мутагенное действие. Использование гипохлорита, диоксида хлора – достаточно известный и распространенный способ обеззараживания питьевой воды, а также обезвреживания и дезодорирования сточной воды, который объясняется их существенными преимуществами в сравнении с традиционным хлорированием, а именно, большей биоцидной эффективностью и отсутствием образования хлорорганических соединений.

Теоретические основы процесса. Наиболее часто при обработке воды используют три основных метода получения диоксида хлора:

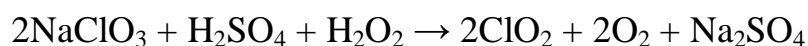
1. Взаимодействие хлорита натрия с соляной кислотой:



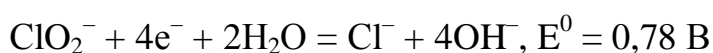
2. Взаимодействие хлорита натрия с молекулярным хлором, (гипохлоритом натрия, хлорноватистой кислотой) Реакция проводится путем введения газообразного хлора в раствор хлорита натрия в условиях вакуума:



3. Взаимодействие хлората натрия с серной кислотой и перекисью водорода:



Стандартный окислительно-восстановительный потенциал диоксида хлора в кислой среде – 1,51 В. В зависимости от природы восстановителя диоксид хлора может восстанавливаться до хлорит- (ClO_2^-) и хлорид- (Cl^-) ионов. В водных реакциях могут протекать следующие полуреакции восстановления диоксида хлора с соответствующими E^0 :



В существующих на сегодняшний день технологических схемах используют бездиафрагменный метод электролиза, преимуществами которого является простота конструкции и низкие расходы на ее эксплуатацию. Недостатком – максимальное содержание «активного хлора» не превышает 12 – 14 г/дм³. Повышение концентрации гипохлорита натрия в бездиафрагменном электролизере невозможно из-за его катодного восстановления. Поэтому для получения концентрированных растворов «активного хлора» была выбрана ячейка с разделением анодного та катодного пространства специальными перегородками (диафрагмой, мембраной).

Для получения концентрированных растворов «активного хлора» большие перспективы имеет электрохимический метод в сочетании с мембранными технологиями. В последние годы широкое распространение в промышленности получил мембранный метод электролиза водных растворов хлоридов щелочных металлов. В мембранных электролизерах для разделения анодных и катодных продуктов применяются перфторированные катионообменные мембраны МФ-4СК (Российская Федерация), «Нафион» (США), «Флемион» (Япония) и др.

Конструкция электролизера. Нами были проведены поисковые исследования по использованию мембранного хлорного электролиза для получения концентрированных растворов «активного хлора».

Конструкции мембранных электролизеров обладают рядом особенностей, которые вытекают из свойств применяемой ионообменной мембраны. Поверхности электродов, применяемых в мембранных электролизерах, представляют собой плоскость, ограниченную габаритами мембраны. Поэтому электролитические ячейки через ограниченность габаритных размеров рассчитываются на невысокие нагрузки, например, не выше 30 кА. При этом

лимитирующим фактором является плотность тока, которая пока не превышает $4,0 \text{ кА/м}^2$. Так, электролизные агрегаты обычно комплектуются из ряда электролитических ячеек по фильтр-прессному принципу. Изменяя число таких ячеек, можно варьировать мощность агрегата в целом. В монополярном исполнении агрегаты комплектуются обычно на суммарную нагрузку 50 – 150 кА.

Преимуществом мембранных электролизеров является также возможность получения более чистого по содержанию хлорида натрия католита, чем в электролизерах диафрагменного типа. Что позитивно влияет на стойкость получаемых растворов «активного хлора». Преимуществом мембранных электролизеров является то, что они менее чувствительны к колебаниям электрической нагрузки и к полному отключению по току. В них значительно ниже вероятность взрывов газовых сред.

Однако мембранные электролизеры более сложны в эксплуатации и требуют повышенного внимания на всех стадиях работы с ними. А также, применяемый рассол должен быть более высокого качества и должна обеспечиваться его интенсивная циркуляция.

Электролизер состоит из анодной и катодной камер, разделенных одна от другой диафрагмой или мембраной. В электролизной части аппарата вертикально расположены анодная и катодная пластины. Пространство катодной и анодной камер ограничено анодом, катодом и резиновыми прокладками. Над анодной и катодной камерами расположен реактор, в который из анодной камеры поступает газообразный хлор, а из катодной водород и раствор щелочи. Из других сторон анода и катода расположены охлаждающие камеры. Они обеспечивают отвод тепла, которое образовалось во время электролиза, и оказывают содействие охлаждению гипохлорита натрия, который образовался в реакторе. В качестве анода применяли ОРТА, а катода титан.

Результаты работы мембранных электролизеров прямо и жестко связаны с состоянием и качеством мембраны, что является непроницаемой перегородкой в электролизной ячейке. Наличие каких-нибудь разрывов и микроотверстий в мембране, неравномерность в селективности по поверхности сводят на нет результаты работы электролизеров – загрязняется католит, ухудшается выход по току, растет напряжение.

Результаты исследования и их обсуждение. Разработана конструкция генератора раствора «активного хлора», которая совмещает мембранный электролизер и реактор образования «активного хлора» в одном корпусе.

Експериментально були отримані розчини гіпохлорита натрія з концентрацією 80 – 120 г·дм⁻³. Вихід по току при цьому перевищував 85 %.

Електроліз вели при щільності струму 1000 А/м². Залежність щільності струму знаходиться в прямій залежності з концентрацією NaCl. Тобто з збільшенням концентрації хлориду натрія в електроліті збільшуються і робочі щільності струму. Однак підвищення концентрації NaCl більше ніж 180 г/дм³ не призводить до подальшого зростання виходу по току і значущому збільшенню робочої щільності струму. Тому збільшення концентрації, а відповідно і витрат NaCl на одиницю цільового продукту неоправданно, в тому числі і з економічної точки зору.

Висновки. Мембранні електролізери, як і весь процес електролізу з використанням іонообмінних мембран є новим і недавно став внедряється в промисловість. По мірі більш широкого освоєння і накоплення досвіду не сумнівно з'явиться можливість його удосконалення, яке посилює переваги мембранної технології і зведе до мінімуму присутні їй недоліки. Це, перш за все, стосується властивостей і якості іонообмінних мембран. Крім того, в повній мірі повинні бути використані можливості подальшого зниження вартості установок мембранного електролізу і скорочення удільних капіталовкладень. В подальшому можуть бути знижені і удільні енерговитрати.

Список літератури: 1. *Петренко Н. Ф.* К обґрунтуванню застосування діоксида хлору для обеззаражування побутових стічних вод / *Н. Ф. Петренко, А. В. Мокиєнко* // Довкілля та здоров'я. – 2004. – № 1. – С. 14 – 17. 2. Закон України “Про загальнодержавну програму “Питна вода України” на 2006 – 2020 рр.” № 2455-IV від 03.03.2005 // Відомості ВРУ № 15; 15.04.2005. – Офіц. Вид. – К.: Парлам. вид-во, 2005. Ст. 243. – С. 644 – 661. 3. Закон України “Про питну воду та питне водопостачання” № 2918-III від 10.01.2002 // Відомості ВРУ № 16; 19.04.2002. – Офіц. Вид. – К.: Парлам. вид-во, 2002. Ст. 112. – С. 410 – 425. 4. *Смирнов О. О.* Удосконалення електрохімічного способу одержання водних розчинів NaClO / *О. О. Смирнов, Г. Г. Тульський* // Вісник НТУ “ХПІ”. – 2008. – № 10. – С. 163 – 167. 5. *Горбачов А. К.* Технічна електрохімія. Ч. I. Електрохімічні виробництва хімічних продуктів: підручник / *Анатолій Кузьмич Горбачов.* – Харків : Прапор, 2002. – 254 с. 6. *Мазанко А. Ф.* Промисловий мембранний електроліз / *Мазанко А. Ф., Камар'ян Г. М., Ромашин О. П.* – М. : Хімія, 1989. – 236 с.

Надійшла до редколегії 14.05.09