УДК 628.16.087.+ 628.337

Кочмарський О.В., ст.н.с., Буденкова Н.М., доцент (Національний університет водного господарства та природокористування, м. Рівне)

ВПЛИВ ПРИЕЛЕКТРОДНИХ ПРОЦЕСІВ ТА РЕЖИМНИХ ФАКТОРІВ НА ГЕНЕРАЦІЮ АКТИВНОГО ХЛОРУ

Проаналізовано вплив режимних параметрів електролізу водного розчину NaCl на його вихід за хлором. Вказано, що вплив температури та pH на ефективність електролізу незначний порівняно з концентрацією солі, щільністю струму та міжелектродною віддаллю. Мінімальні енергозатрати на електроліз відповідають спільному максимуму добутку енергетичного та струмового виходів за хлором.

The influence of regime parameters of NaCl water solution electrolysis for the discharge by chlorine has been analysed. It has been shown that the influence of temperature and pH upon electrolysis efficiency is inconsiderable as compared to salt concentration, current density and distance between electrodes. Minimal energy consumption for electrolysis corresponds to product maximum of energy and current discharges by chlorine.

У роботі [1] на прикладі фізико-хімічної моделі проточного електролізера аналізувалися кінетичні особливості електрогенерації активного хлору (АХ), зокрема досліджувалася залежність вихідної концентрації АХ від початкової концентрації солі NaCl, сили струму електролізу, конструкції електролізера та швидкості протоку електроліту. Також вивчався вплив процесів перетворення гіпохлоритних йонів у хлорати (автодеструкція АХ). Проте за рамками статті [1] залишилися питання впливу паралельних до електроокиснення хлоридів реакцій, від яких залежить ефективність генерації АХ, та роль структури міжелектродного потенціалу і матеріалу анода.

Метою даної роботи є аналіз впливу паралельних приелектродних реакцій, структури міжелектродного потенціалу і матеріалу анода на питомі витрати енергії та енергетичний вихід АХ.

1. Приелектродні реакції

На ***нерозчинному аноді*** при електролізі розчину NaCl іде реакція електрохімічного окиснення хлоридів, води та гідроксидних йонів, що протікають за схемами [2]:

$$2Cl^- - 2e \rightarrow Cl_2;\ E_0 = 1.359\ \text{В}.$$

$$3H_20 - 2e \rightarrow 1/2O_2 + 2H_3O^+;\ E_0 = 1.23\ \text{В}. \qquad (1)$$

$$20H^- - 2e \rightarrow 1/2O_2 + H_2O;\ E_0 = 1.23\ В.$$

E_0 – потенціал окиснення відповідного йона чи молекули.

Хлор, що утворився у прианодному просторі, там же взаємодіє з водою:

$$Cl_2 + H_2O \rightarrow HCl + HClO; \qquad (2)$$

$$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-.$$

Процес гідролізу хлору (2) ***ендотермічний***, його теплота зменшується з ростом температури і при 85 - 90 ^{0}С дорівнює нулю. Константа гідролізу хлору дається виразом:

$$K_1 = \frac{(HClO)\cdot(H^+)\cdot(Cl^-)}{(Cl_2)};\ \ K_1(25^oC) = 4{,}5\cdot 10^{-4}. \qquad (3)$$

Хлорнуватиста кислота HClO при цій же температурі має константу рівноважної дисоціації

$$K_2 = \frac{(H^+)\cdot(ClO^-)}{(HClO)} = 3{,}7\cdot 10^{-8}, \qquad (4)$$

(…) – активності відповідних йонів.

З (3) та (4) випливає, що ***біля аноду*** утворюються три форми хлору

$$Cl_2;\ HClO; ClO^-, \qquad (5)$$

які формують систему ***активного хлору***.

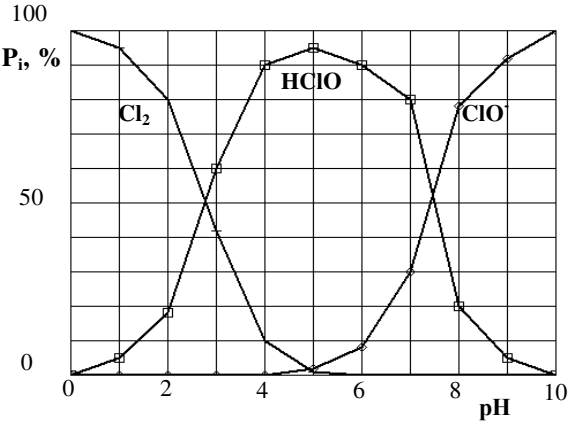

Рис. 1. Процентний вміст $\mathbf{P_i}$ форм активного хлору залежно від **pH**

Відносна концентрація цих форм є функцією від pH, див. рис.1 [2]. Для pH з проміжку 3<pH<7.5 електролізний хлор знаходиться переважно у формі нейтральної хлорнуватистої кислоти HClO і має за даними багатьох дослідників ***найвищу дезінфікуючу якість*** [3, 4, 5]**.**

З ростом концентрації гіпохлориту він окиснюється до хлоратів, див. [1-3]. Потенціал окиснення йонів гіпохлориту E_0 = 1.58 В і біля аноду можливий їх електрохімічний розпад:

$$6ClO^- + 6OH^- - 6e \rightarrow 3H_2O + 4Cl^- + 2ClO_3^- + 1.5O_2 . \quad (6)$$

Вірогідно, що на виході з електролізера між йонами гіпохлориту та хлоридами встановлюється співвідношення

$$[ClO^-] = a \cdot [Cl^-], \quad (7)$$

а – постійна для заданого складу електроліту і режиму електролізу; ця величина залежить від температури і складу електроліту, щільності струму, гідравлічного режиму в прианодній ділянці, матеріалу анода і форми електродів.

Зі сторонніх домішок в електроліті найчастіше присутні аніони SO_4^{2-}. Вони не розряджаються на аноді, ***однак <u>при високому вмісті сульфат-аніони можуть знижувати вихід за хлором щодо виходу за киснем</u>.***

Органічні домішки, що присутні в електроліті, реагуючи з хлором, дають хлорорганічні сполуки

$$RH + Cl_2 = RCl + HCl , \quad (8)$$

звідси випливає, що підвищена концентрація «органіки» дещо знижує pH аноліту, а при використанні електролізу для обробки питної води спричиняє утворення небезпечних для здоров'я сполук.

Зазначимо, що утворення шкідливих органічних речовин характерне не лише для хлорування, але і для ***будь-яких інших видів знезараження води.***

З (6) та (7) також бачимо, щоб запобігти окисненню гіпохлориту, необхідно усувати його з прианодного простору та вести електроліз при помірних температурах і підвищених концентраціях хлоридів.

Зауважимо, що завдяки гідролізу хлору, див. (2), біля анода ***генеруються молекули HClO, а йони гіпохлориту утворюються на віддалі дифузійного шляху від анода, який проходить молекула HClO за час її розпаду***. Тому, організувавши рух електроліту в прианодній ділянці таким чином, щоб одночасно забезпечити стабілізацію прианодного шару і видалення гіпохлоритних йонів, можна домогтися підвищення виходу АХ.

Біля твердого катода при електролізі NaCl ідуть реакції:

- розряд води:

$$H_2O + e \rightarrow OH^- + H_{адс} ., \quad (9)$$

$$2H_{адс} \rightarrow H_2 ,$$

$$H_2O + e + H_{адс} \rightarrow OH^- + H_2 . \quad (9a)$$

- відновлення гіпохлоритів та хлоратів:

$$ClO^- + H_2O + 2e \rightarrow Cl^- + 2OH^- , \quad (10)$$

$$ClO_3^- + 3H_2O + 6e \rightarrow Cl^- + 6OH^- . \quad (11)$$

Бачимо, що прикатодна ділянка залужнюється. Йони Na^+ на твердому катоді не відновлюються (для цього потрібен високий негативний потенціал, при t = 25 ^{0}C, E_0 = 1.849 В).

При pH > 7 (прикатодна ділянка) хлорнуватиста кислота HOCl взаємодіє з гідроксидними йонами, утворюючи розчин натрію гіпохлориту

$$HClO + NaOH \leftrightarrow NaClO + H_2O.$$

Йони ClO^- відновлюються легше від хлорат-йонів ClO_3^-. Усуваючи йони ClO^- з прикатодного простору перемішуванням електроліту, можливо, залежно від умов процесу, одержувати концентровані розчини натрію гіпохлориту.

Зауважимо, що крім реакцій (9) – (11) у ***прикатодній ділянці генерується атомарний кисень з утворенням озону O_3 та пероксиду водню H_2O_2.*** Ці речовини підвищують бактерицидність електролізного гіпохлориту.

За наявності у розчині NaCl йонів Ca^{2+} і Mg^{2+}, а також гідрогенкарбонатів, на катоді утворюються

$$Ca^{2+} + HCO_3^- + OH^- \rightarrow CaCO_3 \downarrow + H_2O;$$

$$Mg^{2+} + 2OH^- \rightarrow Mg(OH)_2 \downarrow . \qquad (12)$$

При цьому катод покривається шаром відкладень, зростає електричний опір міжелектродного простору і виникає ***перенапруга, що супроводжується каскадом небажаних електрохімічних реакцій.***

2. Структура спаду напруги між електродами

У загальному випадку спад напруги між електродами електролізера залежить від контактної різниці потенціалів переходу „електрод – електроліт” та інших процесів, зумовлених переносом заряду у провідниках [2]:

$$U = \Phi_{ар} + D\Phi_{ап} - \Phi_{кр} - D\Phi_{кп} + U_{ел} + U_I , \qquad (13)$$

$\Phi_{ар}$, $\Phi_{кр}$ – рівноважні потенціали анода і катода в електроліті (щодо стандартного електрода, наприклад, водневого); $D\Phi_{ап}$, $D\Phi_{кп}$ – величини анодної і катодної поляризацій; $U_{ел}$ – спад напруги в електроліті; U_I – спад напруги на струмоводах (провідниках 1-го роду, останньою величиною часто нехтують).

Якщо в електроліті немає інтенсивного газовиділення, то

$$U^0{}_{ел} = J \cdot d \cdot \rho^0 , \qquad (14)$$

J – щільність струму; d – віддаль між електродами; ρ^0 – питомий опір чистого електроліту. При значному газовиділенні

$$\rho = k \cdot \rho^0, \qquad (15)$$

k – коефіцієнт, що враховує зниження електропровідності електроліту внаслідок бульбашок газу, що заповнюють електроліт, він залежить від гідродинамічного режиму, щільності струму, температури та тиску, завжди **k > 1.**

Об’єднуючи вирази (13)-(15), отримуємо:

$$U = \Phi_{ар} + D\Phi_{ап} - \Phi_{кр} - D\Phi_{кп} + k \cdot \rho^0 \cdot J \cdot d + U_I . \qquad (16)$$

З (16) бачимо, що спад напруги найменший для електрохімічних комірок з електродами, що мало поляризуються, і з малим омічним опором електроліту. Останнє залежить від віддалі між електродами (повинна бути мінімальною) та концентрації основних носіїв струму.

3. Енерговитрати електролізу

При електролізі енергія витрачається на розряд йонів на електродах, їх поляризацію, нагрівання електроліту та струмоводів внаслідок виділення тепла Ленца – Джоуля. Кількість енергії, що витрачається на електроліз при протіканні через електроліт заряду q дається виразом [2]:

$$W_{ел} = U \cdot q = W_м + W_п + W_т ;$$

$$W_м = \left(\Phi_{ар} - \Phi_{кр}\right) \cdot q ; \; W_п = \left(D\Phi_{ап} - D\Phi_{кп}\right) \cdot q ; \qquad (17)$$

$$W_т = j \cdot d \cdot \rho \cdot q ,$$

$W_м$ – енергія, що витрачається на виділення речовини на електродах (енергія окисно-відновних реакцій); $W_п$ – енергія поляризації електродів; $W_т$ – теплова енергія, що виділяється при протіканні струму.

З (17) бачимо, що з енергетичної точки зору найбільш вигідні електрохімічні комірки з електродами, які не поляризуються, і малим омічним опором. З (16) та (17) також випливає, що газовиділення, яке збільшує опір електрохімічної комірки, супроводжується ростом енергетичних витрат.

На практиці реальна кількість речовини, що виділяється на електродах при електролізі завжди менша від тієї, що відповідає закону Фарадея. Тому для характеристики ефективності ***реального процесу електролізу*** щодо корисного продукту, вводять поняття ***виходу продукту за струмом та енергією***. Перша величина визначається як відношення фактичної маси продукту (у нашому випадку АХ) до такої, що відповідає розрахунку за Фарадеєм:

$$h_I = \frac{M_ф}{M_р}, \qquad (18)$$

$M_ф$, $M_р$ – фактична кількість речовини та розрахункова маси речовини, що виділяється на електроді;

а друга, як відношення розрахункових затрат енергії до фактичної:

$$h_E = \frac{W_р}{W_ф}; \qquad (19)$$

$W_р$ $W_ф$ – розрахункові та фактичні значення кількості енергії, необхідні для виділення речовини. Вони даються виразами:

$$W_р = U_р \cdot M_р / A ;$$

$$W_ф = U_ф \cdot M_р / A; \qquad (20)$$

$$M_р = A \cdot q,$$

$U_ф$ – фактична різниця потенціалів між анодом і катодом; А – електрохімічний еквівалент хлору.

Нехтуючи вкладами поляризації електродів, знаходимо, що розрахунковий спад напруги формується електродними окисно-відновними реакціями:

$$U_р = \Phi_{ар} - \Phi_{кр}. \qquad (21)$$

За (18) - (21), одержуємо вирази для виходів АХ за струмом та енергією:

$$h_I = M_ф / A \cdot q; \; h_E = \left(\Phi_{ар} - \Phi_{кр}\right) / U_ф. \qquad (22)$$

З (22) бачимо, що енергетичний вихід визначається фактичним спадом напруги на електрохімічній комірці та рівноважними електрохімічними потенціалами анода і катода щодо електроліту.

Важливою характеристикою економічності електролізу є ***питома витрата електроенергії***, необхідна для забезпечення процесу. Ця величина визначається ***відношенням фактичних витрат електроенергії на процес до маси речовини, що виділилася на електроді:***

$$e = \frac{W_ф}{M_ф} = \frac{U_ф}{A \cdot h_I} = \frac{\Phi_{ар} - \Phi_{кр}}{A \cdot h_I \cdot h_E}. \qquad (23)$$

Формула (23) є зручною для формулювання задачі техніко-економічної оптимізації процесу електрогенерації АХ. З неї випливає, що ***економний процес електролізу досягається при максимальній величині добутку $h_I \cdot h_E$.***

4. Залежність енергетичного виходу АХ від концентрації розсолу та щільності струму електролізу

Для розрахунку енергетичного виходу за АХ відповідно до (23) слід мати вирази для рівноважних потенціалів аноду за хлором та катоду за воднем. Рівноважний потенціал виділення хлору дається виразом [2]:

$$Фа_{Cl} = Фа^0_{Cl} - \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln\left(a_{Cl^-}\right), \qquad (24)$$

$Фа^0_{Cl}$ – потенціал виділення хлору стосовно нормального водневого електрода при t = 25^0C, $Фа^0_{Cl}$ = 1.36 В; R, F, T – універсальна газова стала, число Фарадея та температура електроліту за Кельвіном; a_{Cl^-} – активність хлору.

Рівноважний потенціал виділення водню на твердому катоді:

$$Фк_H = Фк^0_H + \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln\left(a_{H^+}\right), \; Фк^0_H = 0. \qquad (25)$$

Наприклад, у розчині, що містить 1.0 моль/дм^3 NaCl, при t = 25^{0}C $Фа_{Cl}$ = 1.36 В. Якщо у прикатодній ділянці pH = 8.5, то $Фк_H$ = - 0.5 В. Відповідно теоретична напруга розкладу NaCl для реакції

$$NaCl + H_2 0 \rightarrow 1/2H_2 + 1/2Cl_2 + NaOH$$
$$\text{становить } U_{ак} = Фа_{Cl} - Фк_H = 1.86\,В. \tag{26}$$

Враховуючи (13) та (22), енергетичний вихід можемо представити:

$$h_E = \frac{Фа_{Cl} - Фк_H}{U_Ф} = \frac{Фа_{Cl} - Фк_H}{Фа_{Cl} - Фк_H + DФ_{ап} - DФ_{кп} + U_{ел} + U_I}. \tag{27}$$

Нехтуючи у (27) величинами $DФ_{ап}$ і $DФ_{кп}$, а також U_I, що справедливо для анодів і катодів, які мало поляризуються, а також низькоомних струмоводів, одержимо, беручи до уваги (24) і (25):

$$h_E = \frac{1}{1 + \dfrac{U_{ел}}{Фа^0_{Cl} - \dfrac{R \cdot T}{F} \cdot \ln\left(\dfrac{a_{Cl^-}}{a_{H^+}}\right)}}, \tag{28}$$

визначаючи спад напруги в елекроліті $U_{ел}$ зі співвідношення для питомої теплової потужності P_T за законом Джоуля–Ленца в диференціальній формі:

$$U_{ел} = \frac{d \cdot J}{S(C)}, \tag{29}$$

d – міжелектродна віддаль; J – щільність струму; S(C) – питома провідність розчину, Ом$^{-1}$·см$^{-1}$; C –молярна концентрація електроліту NaCl у воді, М/дм^3; а також скориставшись експериментальним виразом для S(C), див. рис. 2,

$$S(C) = L_0 \cdot C \cdot \left(1 - b \cdot C^{1/3}\right), \tag{30}$$

L_0 – ефективна мольна провідність, L_0 = 1.088См·дм^2/М; b = 0.337; одержимо:

$$h_E = \frac{1}{1 + J \cdot \dfrac{d}{S(C_{Cl^-})} \cdot \dfrac{1}{Фа^0_{Cl^-} - \dfrac{R \cdot T}{F} \cdot \ln\left(\dfrac{a_{Cl^-}}{a_{H^+}}\right)}}. \tag{31}$$

З виразу (31) випливає, що величина енергетичного виходу $\mathbf{h_E}$ за АХ визначається щільністю струму електролізу **J,** міжелектродною віддаллю **d,** температурою електроліту **T,** концентраціями хлоридів $\mathbf{a_{Cl^-}}$ та водневих йонів $\mathbf{a_{H^+}}$. Аналіз формули (31) при реальних значеннях параметрів показав, що h_E у діапазоні (20 < t < 45)^{o}C практично не залежить від температури, а для 9 >

pH > 7 і від активності a_{H+}. ***Основними параметрами*** електролізу є ***щільність струму, міжелектродна віддаль та концентрація солі NaCl.***

Залежності $h_E(J,C)$ та $h_E(d,C)$ показані на рис. 3 та 4. Бачимо, що при C < 0.1 моль/дм^3 величина енергетичного виходу практично не залежить від щільності струму та міжелектродної віддалі.

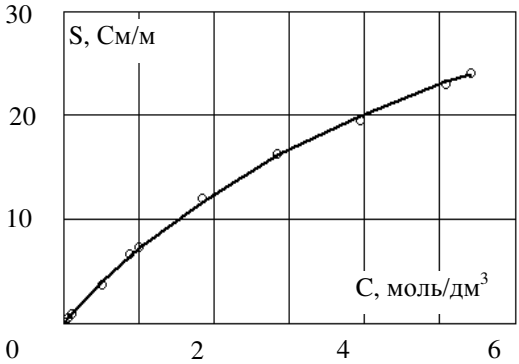

Рис. 2. Залежність питомої провідності розчину NaCl від мольної концентрації. Кружки – експериментальні дані; лінія розрахунок за (30)

При високих концентраціях солі за даними авторів [6], зростання щільності струму електролізу спричиняє ріст концентрації йонів Cl^- в електроліті, що в [6] пояснюється утрудненням доступу йонів Cl^- до анода та їх розрядки.

При ***щільностях струму***, що відповідають різниці потенціалів

$$U_{ак} = 0.8 \div 1.33\ В \qquad (32)$$

на аноді, ***в основному, виділяється кисень***, а при досягненні рівноважного потенціалу виділення хлору Φ_{Cl2} = 1.36 В йде спільне виділення хлору і кисню. При рості щільності струму вихід за хлором випереджує вихід за киснем. ***При досягненні щільності j = 10 А/дм^2 вихід за киснем не перевищує 3-4% [7], а вихід за хлором досягає граничного значення.***

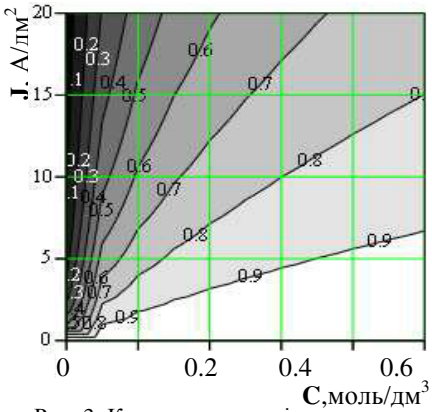

Рис. 3. Контурна проекція залежності $h_E(J,C)$. Принято: d = 0.01м; pH = 8.0; t = 42°C. Розрахунок за (31)

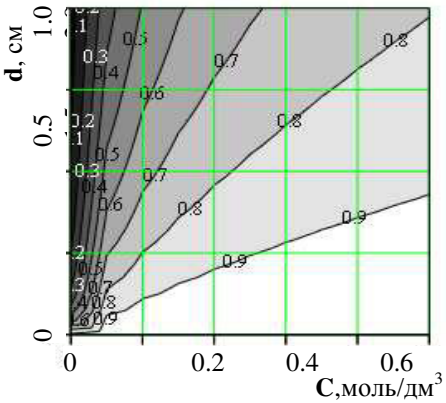

Рис. 4. Контурна проекція залежності $h_E(d,C)$, див. (31). Принято: J = 8 А/дм^2; pH = 8.0; t = 42°C

Таким чином, при виборі режиму електролізу необхідно шукати компроміс між енергетичним та струмовим виходами за АХ, див. (23).

Дослідження генерації натрію гіпохлориту на установці з платиново-титановими електродами, див. також [8], показали, що для таких електродів оптимальною міжелектродною віддаллю є $\approx 10^{-2}$м. Збільшення d у два рази призводить до росту $U_{ак}$ з 7-10 до 10-14 В, див. (29), а отже до підвищення витрати електроенергії, див. (23) та [8]. Як показують досліди, збільшення концентрації солі понад 0.8 моль/дм^3, див. рис. 5, суттєво не збільшує вихід за АХ, а збільшення щільності струму понад 20А/дм^2 мало впливає на вихід за АХ.

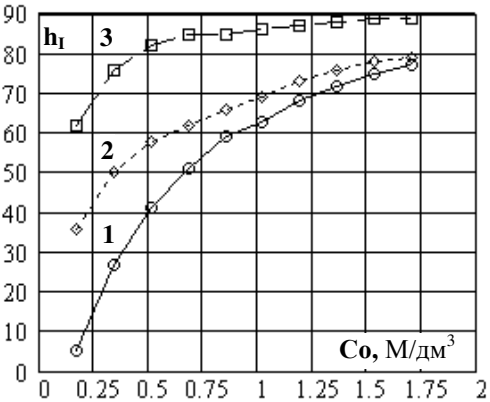

Рис. 5. Залежність виходу АХ за струмом $\mathbf{h_I}$ (%) від концентрації NaCl. Крива 1 – графітовий анод, J = 10 А/дм^2; крива 2 – анод Ti-MnO_2, J = 20 А/дм^2; крива 3 – анод Ti-RuO_2 , J = 20 А/дм^2, див. [8]

Вихід АХ за струмом залежить не лише від щільності струму та концентрації солі, але і від матеріалу анода. Як вже згадувалося, при зростанні щільності струму відбувається перехід від анодної генерації кисню до хлору, зокрема це стосується анодів типу Ti-RuO_2. Зауважимо, що для них вихід АХ за струмом на 50-60% вищий ніж для графітових анодів, чи анодів типу Ti-MnO_2.

5. Проблема анодів для електрогенерації АХ

Дослідження [9-11], стосовно вибору стійких до електролізу анодних матеріалів привели до комбінованих (шаруватих) електродів. У цих електродах на основу з металу (наприклад титану) наносять тонке (5÷20 мкм) покриття з металів платинової групи чи товсте (2÷3 мм) з оксидів металів (Ru, Fe, Pb, Mn, Co). Іноді замість титану використовують метали з активним покриттям з різних комбінацій оксидів рутенію і металів платинової групи [9,10].

Параметри електрохімічного процесу: щільність струму, потенціал та термін служби анодів визначаються складом і якістю покриття.

Для тривалої експлуатації анодів необхідно, щоб покриття було корозійностійким при електролізі. Але це **не єдина вимога**. Через пористість покриття у процес електролізу задіюється метал основи, і саме ***його корозія визначає термін служби аноду***.

Наприклад, хоча титан пасивується при анодній поляризації у слаболужних і слабокислих середовищах – ***саме окиснення титану при тривалому електролізі водних розчинів хлоридів лімітує термін служби комбінованих титанових електродів.***

Іншим фактором, що обмежує тривалість служби титанових анодів з активним оксидним покриттям, є напруга пробою запірного шару, що у розчинах хлоридів складає 7 - 11 В. Проте, при режимі електролізу розчинів NaCl з U ≤ 4 В навіть значна перенапруга безпечна.

Перспективними вважаються малозношувані аноди (МЗА) з активним шаром на основі Ru (IV) оксиду, оксидно-рутенієві титанові аноди – ОРТА. Вони мають низьку перенапругу виділення хлору, що дозволяє працювати при високих щільностях струму. У концентрованих розчинах NaCl ОРТА корозійно стабільні. Витрата металевого рутенію складає 10^{-4} кг на 1т активного хлору. Однак існує обмеження на анодний потенціал. Починаючи з 1.6 В рутеній окиснюється (до Ru VIII) і починає кородіювати. ***ОРТА також нестійкі в умовах знакозмінного електролізу.***

При використанні МЗА з активним покриттям з оксидів неблагородних металів (Pb, Mn, Co, Fe) на титановій основі в процесі анодної поляризації титан окиснюється, створюючи додатковий опір струму між титаном і активним покриттям. В процесі електролізу опір оксидного шару зростає і в режимі постійно-струмової поляризації можливий пробій активного шару. Щоб уникнути цього поверхню титану платинують чи покривають карбідами металів. Так поступають для активних покрить на основі оксидів Pb і Mn чи Co.

При використанні платиново-титанових анодів (ПТА) для електрогенерації натрію гіпохлориту енерговитрати вищі, ніж при використанні інших анодів. Але ПТА можна використовувати як катоди, що дуже важливо при електролізі розчинів NaCl з високою твердістю. Відкладення на катоді видаляються переполюсуванням електродів. Щоб запобігти анодному розчиненню шару платини (δ = 3 - 10 мкм) щільність струму рекомендується 5 - 30 А/дм^2.

Найекономічнішими щодо електрогенерації натрію гіпохлориту є ОРТА. Його активне покриття є сумішшю оксидів Ru(IV) і Ti(IV). Покриття одержують термохімічним способом при нанесенні на підготовлену поверхню основи (титан ВТ-1) розчинів хлоридів титану в суміші з хлоридом рутенію.

Термін служби ОРТА залежить від умов роботи і товщини активного шару і коливається в межах 2 - 4 років. Вихід ОРТА з ладу зумовлений збільшенням перехідного опору між основою й активним шаром.

<u>Зменшення концентрації NaCl</u>, збільшення щільності струму і температури сприяють порушенню пасивації ОРТА. Критичний потенціал для ОРТА U = 1.45 - 1.5 В.

Дешевшими, але працюючими при нижчих щільностях струму і з меншим виходом за АХ є аноди з активним покриттям із суміші оксидів $(MnO_2)_X(Fe_3O_4)_{1-X}$. Для них робочий діапазон щільностей струму до 26 А/дм^2, а термін служби становить від 3 до 15 місяців залежно від умов роботи за струмом і твердості розсолу. Такі аноди здатні працювати у біполярному

режимі і їх вартість у 3 - 5 раз нижча, ніж ПТА чи ОРТА. Вони також менш чутливі до перенапруги і тому стійкіші до жорстких умов експлуатації.

6. Вимоги до якості води для приготування розчинів NaCl

За своєю біохімічною та хімічною дією натрію гіпохлорит ідентичний газоподібному і рідкому хлору, що застосовуються для хлорування питної води. Тому вода для приготування розчинів NaCl повинна відповідати вимогам ДСПіН "Вода питна. Гігієнічні вимоги до якості води централізованого господарсько-питного водопостачання". Проте використання природної води може у прикатодній ділянці призвести до утворення твердої фази солей $CaCO_3$ та $Mg(OH)_2$ і їх відкладення на катоді, див. (12). Тому на воду, що застосовується для розчинення NaCl, ***накладаються жорсткі обмеження щодо її твердості.***

Приймаючи, що для міжремонтного періоду тривалістю τ товщина відкладень на катоді не повинна перевищувати $\Delta_в$, знаходимо для електролізерів з прямокутними електродами умову, якій повинна задовольняти твердість,

$$C_т < \frac{1}{K_0} \cdot \frac{2 \cdot \Delta_в}{d} \cdot \frac{L}{V \cdot \tau} \cdot \frac{\rho_В}{\mu_В}, \left(моль/м^3\right), \qquad (33)$$

$C_т$ – допустима твердість води для приготування електроліту; Ко – коефіцієнт осадження "твердості" на катодах електролізера; V – швидкість протоку електроліту; L – довжина камери електролізера; $\rho_в$ – щільність відкладень; $\mu_в$ – молярна маса відкладень.

Для оцінки $C_Т$ приймемо:

L= 0.5 м; $\Delta_в = 10^{-4}$ м, d = 10^{-2} м; V = $1.4 \cdot 10^{-3}$ м/с, див. [1], τ = 2160 год.; $\rho_в = 1.6 \cdot 10^3$ кг/м^3; $\mu_в = 0.1$ кг/моль.

Підставляючи ці дані в (33), знаходимо при $K_0 = 0.15$:

$$C_т < 0.1\, моль/м^3 . \qquad (34)$$

Звідси випливає, що вода для розчинення NaCl обов'язково ***повинна пом'якшуватися,*** наприклад, на одноступеневих катіонітових фільтрах.

Крім того, як уже згадувалося, воду необхідно ***ретельно очищати від органічних домішок і фенолів,*** оскільки вони при хлоруванні вносять характерний запах і присмак.

Обмеження на твердість електроліту, яка не повинна перевищувати 0.1 моль/м^3, вимагає застосування високоякісної кухонної солі з низьким вмістом йонів Ca^{2+} і Mg^{2+}. Такою, наприклад, є ***харчова сіль "Екстра"***.

Висновки

1. При електролізі розчинів NaCl система АХ формується у прианодному просторі внаслідок гідролізу Cl_2, отриманого електрохімічним окисненням хлоридів. При перенапрузі вищій 1.6 В йони гіпохлориту окиснюються до хлоратів. Щоб уникнути цього, слід видаляти ClO^- з прианодного простору.

2. Електролізний, свіжоприготований розчин натрію гіпохлориту, який безпосередньо дозується у воду, завдяки присутності озону O_3 та пероксиду водню H_2O_2 , що теж генеруються при електролізі, має вищу дезінфікуючу якість порівняно з гіпохлоритом промислового виготовлення.

3. Вихід за хлором залежить від щільності струму електролізу. При низьких щільностях (1÷2) А/дм^2 переважає вихід за киснем, а при більших 6А/дм^2 – за АХ. При концентраціях хлоридів більших за 40-60 г/дм^3 вихід за АХ стабілізується і мало залежить від збільшення їх концентрації.

4. Енерговитрати електролізу визначаються струмовим та енергетичним виходами електролізу за хлором. Оптимальний за енерговитратами режим електролізу досягається при максимумі добутку струмового та енергетичного виходів за хлором.

5. Основними режимними параметрами, що контролюють енергетичний вихід за АХ, є концентрація хлоридів, щільність струму та міжелектродна віддаль. Останню слід витримувати у межах 1÷2 см. До зміни температури та pH електроліту вихід за АХ менш чутливий.

6. Сульфати з концентраціями C > 150 мг/дм^3 збільшують вихід електролізу за киснем і знижують ефективність генерації АХ.

7. Присутність "органіки" призводить до утворення шкідливих продуктів електролізу і погіршує органолептичні властивості води, хлорованої електролізним АХ.

8. Ефективність та надійність процесу електролізного отримання АХ дуже залежить від матеріалу та структури анода. Найефективнішими (з високим виходом за АХ та довговічними) є аноди типу ОРТ. Проте ОРТА дорогі, чутливі до перенапруги та переполюсування електродів.

9. Часто, крім ОРТА, використовують комбіновані аноди на титановій основі з активним шаром із суміші оксидів $(MnO_2)_X(Fe_3O_4)_{1-X}$. Вони у 3-4 рази

дешевші від ОРТА, здатні працювати у біполярному режимі, проте термін їх експлуатації, залежно від умов, у 3-8 раз менший ніж ОРТА.

10. Для забезпечення надійної роботи електролізерів воду для приготування електроліту слід пом'якшувати до твердості меншої 0.1 ммоль/дм^3 та використовувати сіль "Екстра" або іншу з малим вмістом солей твердості.

1. Кочмарський В.З., Кочмарський О.В. Моделювання генерації активного хлору в електролізерах //Вісник НУВГП. Збірник наукових праць. – Вип.4(48). – Рівне, 2009. – С. 153 – 168. **2.** Якименко Л.М. Производство водорода, кислорода и щелочей. – Москва: Химия, 1981. – 267 с. **3.** Кульский Л.А. Обезвреживание и очистка воды хлором. – Москва: Минкоммунхоз РСФСР, 1947. – 423 с. **4.** Черкинский С.Н., Трахтман Н.М. Обеззараживание воды. – Москва: Медиздат, 1962. – 274 с. **5.** Слипченко В.А., Слипченко А.В. Исследования альтернативных методов хлорирования питьевой воды. Гипохлорит натрия // Вода і водоочисні технології. – № 1. – 2008. –С. 26 – 31. **6.** Федотьев Н.П. и др. Прикладная электрохимия. – Москва: Химия, 1964. – 280 с. **7.** Стендер В.В. Прикладная электрохимия. – Харьков: Изд-во ХГУ, 1961.– 270 с. **8.** Слипченко В.А. та ін. Исследование гипохлоритного электролизера с титаново-платиновыми электродами для обеззараживания воды на водоочистных установках небольшой производительности. – Київ: Будівельник. Санитарная техника, 1972. – С. 160 – 165. **9.** Якименко Л.М. Электродные материалы в прикладной электрохимии. – Москва: Химия, 1977. – 320 с. **10.** Латимер В. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах / пер. с англ., ред. Астахьева Н.В. – Москва: ИхЛ, 1954. – 399 с. **11.** Веселовская И.Е., Ходкевич С.Д., Якименко Л.М. Электрохимия. – Москва, 1969. – С. 906 – 909.

Рецензент: д.т.н., професор Гіроль М.М. (НУВГП)