

УДК 621.357.12

## **ELECTROCHEMICAL DISINFECTION OF WATER WITH A NATURAL CONTENT OF SALTS**

E.B.BASHMAKOV, V.B.BAYRACHNYI, DIAB HASSAN  
*National technical university "Kharkov polytechnic institute"*  
*baric1303@yandex.ua*

Electrochemical synthesis has been investigated for sodium hypochlorite water solution during the electrolysis of sodium chloride solutions with low concentration. Limiting densities of current have been determined depending on the concentration of sodium chloride and the temperature of electrolysis. The design of electrode block of a flowing cell for disinfection of water that allows one to minimize Ohm losses and to reach flow turbulization has been proposed. The choice of the cobalt – titanium oxide anode with natural content of sodium chloride in the range from 0,01 to 0,05 g per dm<sup>3</sup> for electrolysis of water has been justified.

## **ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОБЕЗЗАРАЖИВАНИЕ ВОДЫ С ПРИРОДНЫМ СОЛЕСОДЕРЖАНИЕМ**

БАШМАКОВ Е.Б., БАЙРАЧНЫЙ В.Б., ДИАБ ХАССАН  
*Национальный технический университет "Харьковский политехнический институт"; baric1303@yandex.ua*

Исследован электрохимический синтез водного раствора гипохлорита натрия при электролизе водных растворов хлорида натрия с низкой концентрацией. Установлены предельные плотности тока в зависимости от концентрации хлорида натрия и температуры электролиза. Предложена конструкция электродного блока для проточной ячейки для обеззараживания воды, которая позволяет минимизировать омические потери напряжения и турбулизировать поток жидкости. Обоснован выбор оксидного кобальтового титанового анода для электролиза воды с природным содержанием хлорида натрия от 0,01 до 0,05 г·эquiv·дм<sup>-3</sup>. Показано, что ОКТА, с содержанием 21...30 мол. % Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> практически не уступает покрытию из индивидуального Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> по каталитической активности в реакции выделения хлора и имеет более высокую износостойкость.

Для решения проблем водоснабжения в Украине большой интерес вызывает возможность использования природного соледержания воды для проведения процессов электрохимического обеззараживания, умягчения и дезодорирования. В настоящее время широко применяемым методом обеззараживания воды является использование «активного хлора» полученного путем прямого электролиза. Учитывая нестабильность растворов «активного хлора», электрохимический метод позволяет создавать установки различной производительности непосредственно на месте потребления дезинфектанта с использованием местного исходного сырья. В качестве последнего могут выступать морская вода, естественные рассолы, минерализированные или промышленные стоки и т.д., которые содержат хлорид натрия. В этом случае эксплуатационные затраты определяются в основном затратами электроэнергии, поэтому с целью снижения энергетических затрат процесс целесообразно вести в направлении получения слабоконцентрированных растворов гипохлорита натрия с содержанием активного хлора до  $2 \text{ г}\cdot\text{дм}^{-3}$ . При реализации такой схемы на практике электролит без какой-либо предварительной обработки с заданным расходом подается на электролизную установку, а потом в бак - накопитель гипохлорита натрия, или непосредственно в обрабатываемые системы.

На сегодняшний день бездиафрагменные установки периодического действия работают на растворах с содержанием хлорида натрия не менее  $50 \text{ г}\cdot\text{дм}^{-3}$  [1 – 4]. Их недостатком является низкое содержание гипохлорита натрия из-за процессов восстановления целевого продукта на катоде. Альтернативными являются установки с использованием керамической фильтрующей диафрагмы [5 – 6]. Применение диафрагмы позволяет повысить выход по току по гипохлориту натрия. Однако такая технологическая схема требует высокой степени очистки рассола, что делает процесс электрохимического обеззараживания больших объемов воды сложно реализуемым и весьма затратным.

Широкое использование электролиза тормозится из-за несовершенства анодных материалов и конструкции электролизных установок.

### **Конструкция электролизера**

Разработана конструкция электродного блока, состоящего из двух плоскопараллельных водопроницаемых пористых электродов, прижатых друг к другу через тонкую сетчатую разделительную перегородку. Это позволяет минимизировать омические потери

напряжения в электродном блоке вследствие низкого солесодержания, обрабатываемого раствора. А структура пористых электродов турбулизирует поток проходящего через него раствора для устранения концентрационных затруднений. Поток обрабатываемой воды подается перпендикулярно на электродный блок и проходит сквозь него со стороны катода, что позволяет избежать катодного восстановления образовавшегося активного хлора.

Для эффективной работы предложенной конструкции в качестве анодного материала был выбран ОРТА. Аноды на основе  $\text{RuO}_2$  применяются для промышленного электролиза концентрированных растворов хлоридов. При концентрации хлоридов менее  $5 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$  они подвержены значительному износу.

### Результаты исследования и их обсуждение

Основными показателями, определяющими эффективность процесса электрохимического обеззараживания воды, является концентрация хлорид ионов, температура электролиза и ионный состав. Содержание хлорид ионов в природных водах находится в очень широком диапазоне. Предельно допустимое содержание хлорид ионов в питьевой воде составляет  $70 \text{ мг} \cdot \text{дм}^{-3}$ , в воде плавательных бассейнов - не более  $350 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$ . Содержание хлоридов в природных водах, используемых для хозяйственно-бытовых нужд предприятий Украины, может достигать  $5 - 10 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$ . Обеззараживание всех перечисленных категорий вод путем добавления растворов гипохлорита натрия неизбежно приводит к увеличению содержания хлоридов, что ограничивает применение этого метода обработки. Поэтому были проведены исследования по изучению использования природного солесодержания хлорида натрия от  $0,01$  до  $0,05 \text{ г} \cdot \text{экв} \cdot \text{дм}^{-3}$ .

Результаты исследования показывают значительное влияние концентрации хлорида натрия на кинетику анодного процесса. Увеличение концентрации хлорида натрия приводит к снижению перенапряжения анодного процесса и увеличению прямолинейного участка поляризации зависимости, на котором лимитирующей стадией анодного процесса является стадия электрохимического разряда. Область окончания электрохимического контроля анодного процесса переходит в область, в которой лимитирующим процессом является диффузионный контроль по хлорид ионам. Зона перехода определяет максимально возможную плотность тока выделения хлора в этих условиях. Значения плотности тока для исследуемых концентраций хлорида натрия и температур от  $283 \text{ К}$  до  $308 \text{ К}$  приведены в табл. 1.

Из приведенных, в табл. 1, данных можно говорить о существенном влиянии хлорид ионов на процесс образования хлора, который в результате гидролиза образует соединения активного хлора. Также данные таблицы 1 позволяют установить скорость протекания процесса обработки для каждого конкретного случая содержания хлорид ионов в обрабатываемой воде.

Альтернативной заменой ОРТА в низко - концентрированных хлоридных растворах являются электроды с активным слоем на основе оксидов кобальта. Исследования кинетики совмещенных анодных процессов на оксидном кобальтовом титановом аноде (ОКТА) при электролизе водных растворов NaCl показали, что ОКТА, с содержанием 21...30 мол. %  $\text{Co}_3\text{O}_4$  практически не уступает покрытию из индивидуального  $\text{Co}_3\text{O}_4$  по каталитической активности в реакции выделения хлора при более высокой износостойкости. Увеличение содержания  $\text{TiO}_2$  в ОКТА приводит к снижению количества активных центров  $\text{Co}_3\text{O}_4$  на поверхности композиционного покрытия. Это, в свою очередь, является причиной значительного роста реальной плотности тока на активных  $\text{Co}_3\text{O}_4$  участках. Уменьшение содержания  $\text{Co}_3\text{O}_4$  приводит к увеличению омических потерь напряжения. Значительные омические потери напряжения на ОКТА объясняются обеднением каталитического покрытия носителями заряда.

*Таблица 1. Предельная анодная плотность тока ( $\text{A}\cdot\text{м}^{-2}$ ) в зависимости от содержания хлорид ионов и температуры электролиза*

Содержание $\text{Cl}^-$ , г·экв·дм <sup>-3</sup>	Температура электролиза, °К		
	283	298	308
0,01	5,7	9,1	14,0
0,02	6,5	11,7	16,1
0,03	9,2	14,8	18,1
0,05	12,4	25,4	30,1

По величине перенапряжения (45...60 мВ) ОКТА является каталитически активным в реакции выделения хлора. Более высокая каталитическая активность ОКТА позволяет проводить электролиз разбавленных хлоридных растворов при более высоких, чем в случае применения ОРТА, плотностях тока. Уже при плотности тока  $100 \text{ A}\cdot\text{м}^{-2}$  в  $0,04 \text{ моль}\cdot\text{дм}^{-3}$  водном растворе NaCl анодный потенциал на ОРТА приближается к критическому для  $\text{RuO}_2$  – 1,65 В.

Достижение критического для  $\text{Co}_3\text{O}_4$  потенциала, равного 1,70 В происходит при плотности тока более  $300 \text{ A}\cdot\text{м}^{-2}$ . Влияние температуры на скорость анодного процесса при значении анодного потенциала 1,5 В показано в табл. 2.

*Таблица 2. Влияние температуры электролиза на анодную плотность тока ( $\text{A}\cdot\text{м}^{-2}$ ) при обеззараживании воды ( $E_a = 1,5 \text{ В}$ )*

Температура, °К	Концентрация хлорида натрия, г·эquiv·дм <sup>-3</sup>	
	0,01	0,05
283	3,7	9,4
298	5,1	15,3
308	6,9	23,9

Повышение температуры обрабатываемой воды не является однозначным, так как нагрев воды выше 313 °К приводит к разложению гипохлорита натрия [5, 6]. Снижение температуры, с одной стороны делает растворы более стабильными и тормозит побочный процесс – выделение кислорода, но с другой стороны увеличивает удельное сопротивление электролита, что приводит к увеличению омической составляющей падения напряжения в электролизере и таким образом способствует разложению гипохлорита натрия.

Однако, как видно из табл. 2, повышение температуры (не превышающей 313 °К) позволяет скомпенсировать концентрационные ограничения и за счет этого повысить рабочие плотности тока.

### **Выводы**

Предложена конструкция электродного блока проточного типа для обеззараживания воды. Показана возможность проведения процесса обеззараживания воды путем электролиза за счет природного солесодержания. В исследуемом диапазоне температур (283 ... 308 °К) и концентраций хлорид иона (0,01 ... 0,05 г·эquiv·дм<sup>-3</sup>) определены предельно допустимые рабочие плотности тока. Показано, что использование ОКТА позволяет повысить анодную плотность тока на порядок в разбавленных хлоридных растворах по сравнению с ОПТА.

Разработаны технологические параметры обеззараживания природной воды в зависимости от солесодержания и температуры прямым электролизом с использованием без диафрагменного проточного электродного блока.

### Литература

- [1] Гринберг В.А. Электрохимическое получение в проточном электролизере растворов гипохлорита натрия медицинского назначения / В.А. Гринберг, А.М. Скундин, Е.К. Тусеева // Электрохимия. – 2001. – Т. 37, № 4. – С. 500 – 504.
- [2] Баштан С.Ю. Електрохімічна очистка води в апаратах з розділювальною керамічною мембраною : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук : спец. 05.17.21 «Технологія водоочищення» / Софія Юріївна Баштан. – К., 2009. – 20 с.
- [3] Гончарук В.В. Электрохимическое обеззараживание морской воды в плавательном бассейне / В.В. Гончарук, С.Ю. Баштан, Р.Д. Чеботарева // Химия и технология воды. – 2003. – Т. 25, № 4. – С. 334 – 341.
- [4] Гончарук В.В. Умягчение воды в электролизере с керамической мембраной / В.В. Гончарук, Р.Д. Чеботарева, В.А. Багрий, С.Ю. Баштан, С.В. Ремез // Химия и технология воды. – 2005. – Т. 27, № 5. – С. 460 – 470.
- [5] Тульский Г.Г. Совершенствование технологии электрохимического синтеза растворов "активного хлора" / Г.Г. Тульский, О.О. Смирнов, О.Ю. Бровін // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: УГХТУ, – 2011. – № 4(2). С 236 – 238.
- [6] Смирнов О.О. Вплив рН на кінетику анодного процесу при електролізі водного розчину хлориду натрію / О.О. Смирнов, О.Ю. Бровін, Г.Г. Тульский // Вісник Національного технічного університету "ХПІ". – Харків: НТУ "ХПІ", 2011. – № 27. – С 42 – 47.