

К ВЫБОРУ РЕЖИМА ПРЯМОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА ВОДЫ ВЬЕТНАМСКОГО МОРЯ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ГИПОХЛОРИТА НАТРИЯ

Л.Н. Фесенко, И.В. Пчельников, Ю.А. Басанцева, Т.И. Гостева

Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ)
имени М.И. Платова, г. Новочеркасск, Россия

А.С. Териков

ООО НПП «ЭКОФЕС», г. Новочеркасск, Россия

Нгуен Тхи Туан Зьен

Южно-Российский государственный политехнический университет
(НПИ) имени М.И. Платова, г. Новочеркасск, Россия
г. Куань Винь, Социалистическая Республика Вьетнам

В статье представлены исследования прямого электролиза воды Вьетнамского моря. Определены основные технологические параметры, позволяющие получать гипохлорит натрия прямым электролизом морской воды концентрацией до 2 г/л по активному хлору с минимальным расходом электроэнергии 3,5 кВт·ч/кг при использовании электродов ОИРТА.

В последнее десятилетие в системах водоподготовки, как в России, так и за рубежом наблюдается устойчивая тенденция роста практического применения гипохлорита натрия в качестве окислителя и дезинфектанта, не только на предприятиях ВКХ, но и в энергетике, химической промышленности, судоходстве и других отраслях [1]. Благодаря высокой антибактериальной активности и широкому спектру действия на различные микроорганизмы доля гипохлорита натрия (ГХН) на рынке дезинфицирующих средств продолжает расти и остается второй по объему применения после хлора [2].

Низкоконцентрированный гипохлорит натрия получают электролизом искусственно приготовленных растворов пищевой поваренной соли и природных хлоридсодержащих вод – подземной, а также воды морей и океанов. Производство ГХН из 3 %-ных растворов NaCl связано с многотоннажными поставками поваренной соли, её складированием и хранением. Применение поваренной соли требует специальной подготовки солевых растворов и воды для ее растворения – декарбонизации или умягчения.

Использование природных хлоридсодержащих вод в качестве сырья существенно упрощает технологическую схему получения ГХН. Технология прямого электролиза может встраиваться в действующие схемы водоподготовки без их существенного изменения. Применение природных вод, содержащих хлориды, позволяет отказаться от покупки поваренной соли, что снижает стоимость готового продукта на 30 – 40 % [3].

Существенное влияние на прямой электролиз оказывает состав природной воды: концентрация хлоридов, минерализация, жесткость; материал электродов, температура раствора и т.д. Для эффективной работы

электролизера при прямом электрохимическом обеззараживании воды необходимы не только обоснованный выбор материала покрытия анодов, но и соблюдение оптимальных электрофизических параметров протекания процесса (анодная плотность тока, расход электролита, мероприятия по предотвращению катодных отложений солей жесткости), соответствующих конкретному составу воды.

Для расширения географии применения ГХН и более глубокого понимания процессов, оказывающих влияние на технологические параметры электролиза, нами были проведены исследования прямого электролиза воды Персидского залива, Черного и Средиземного морей, результаты которых представлены в работах [4–6].

Цель настоящих исследований – определение оптимальных технологических параметров бездиафрагменного электролиза воды Вьетнамского моря для получения низкоконцентрированного ГХН.

Исследования проводили на модельном растворе Вьетнамского моря, полученного растворением расчетных навесок солей. Химический состав модельного раствора представлен на рисунке 1 в виде диаграммы гипотетического состава солей по основным ионам.

pH = 7,5	22		94		394,2		$\sum Kt = 510,2$ мг-экв/л $\sum An = 510,2$ мг-экв/л
	Ca ²⁺		Mg ²⁺		Na ⁺ + K ⁺		
	HCO ₃ ⁻		SO ₄ ²⁻		Cl ⁻		
	2.2		4		504		

Рисунок 1. Диаграмма химического состава воды Вьетнамского моря

Исследования проводили в бездиафрагменной электрохимической ячейке ($W_{яч} = 18$ мл) на постоянном электрическом токе в проточном режиме работы при плотностях тока 300, 500 и 1000 А/м², исходной температуре раствора 27 °С (рис. 2). В качестве электродов использовали оксидный иридиево-рутениевый титановый анод (ОИРТА). Рабочие площади анода и катода составляли по 33 см².

Прямой электролиз воды Вьетнамского моря с минерализацией 35 ‰ и концентрацией хлоридов 14,2 г/дм³ (рис. 1) протекал с напряжением: 4,0 В при плотности тока 1000 А/м²; 3,5 В – 500 А/м²; 3,1 В – 300 А/м². Величина pH при электролизе находилось в пределах от 8,7 до 9,2 ед.

С увеличением продолжительности электролиза (уменьшением расхода морской воды через ячейку), наблюдался разогрев электролита при всех исследуемых плотностях тока температура возрастала в среднем на 1,5 °С во время электролиза.

В ходе исследований определяли влияние расхода морской воды и плотности тока на концентрацию активного хлора в получаемом гипохлорите, изменение величины выхода хлора по току и удельный расход электроэнергии на килограмм образующегося активного хлора.

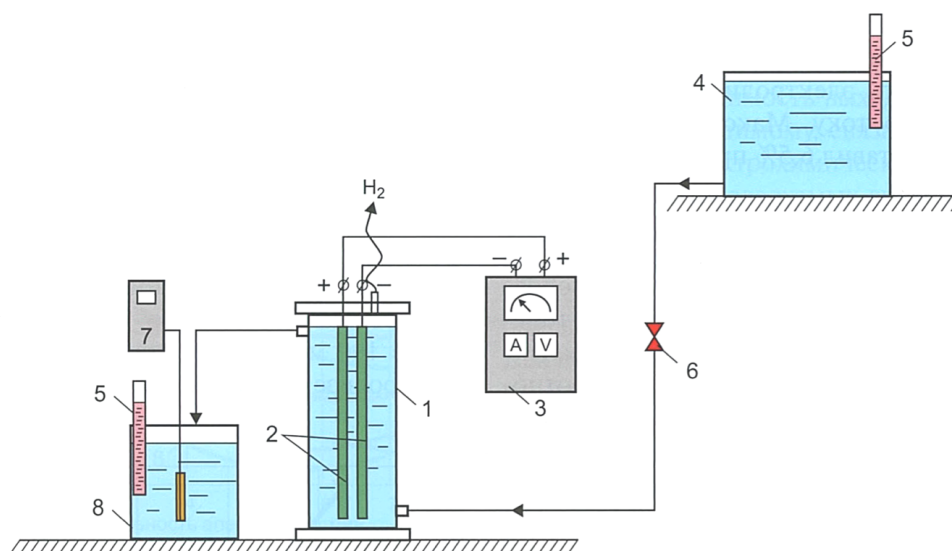


Рисунок 2. Схема экспериментальной установки проточного типа:

1 – электролизная ячейка; 2 – электроды; 3 – блок питания; 4 – емкость исходной морской воды; 5 – термометр; 6 – кран регулирования расхода; 7 – pH-метр; 8 – накопитель ГХН

В результате проведенных экспериментов получены зависимости концентрации активного хлора от времени пребывания морской воды в электролизной ячейке (рис. 3) которые характеризуются постепенным снижением концентрации активного хлора при уменьшении времени пребывания раствора в электролизере. Максимальную концентрацию по активному хлору $6,2 \text{ г/дм}^3$ при электролизе воды Вьетнамского моря удалось получить при минимальном расходе $3,4 \text{ мл/мин}$ при плотности тока 1000 А/м^2 . При анодной плотности 500 А/м^2 концентрация активного хлора достигла максимума $4,9 \text{ г/дм}^3$, а при 300 А/м^2 – $3,6 \text{ г/дм}^3$. Минимальная концентрация $0,8 \text{ г/дм}^3$ была получена при анодной плотности 300 А/м^2 , при 500 и 1000 А/м^2 – $1,1$ и $2,0 \text{ г/дм}^3$ соответственно.

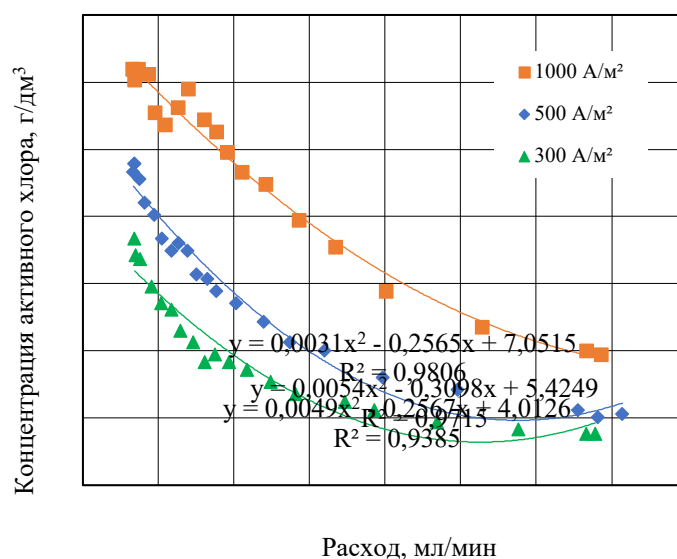


Рисунок 3. Зависимость концентрации активного хлора от расхода

Эффективность процесса электролиза оценивали по выходу активного хлора по току (рис. 4), который находился в пределах 15 – 95 % в зависимости от продолжительности электролиза (расхода электролита). Для плотности тока 1000 А/м^2 максимальные значения величин выхода хлора по току (85 – 90 %) были получены при электролизе воды Вьетнамского моря при концентрации по активному хлору $2,0 \text{ г/дм}^3$ в интервале расходов 30 – 35 мл/мин. Для плотности тока 500 А/м^2 те же значения выхода хлора по току были получены в том же интервале расходов, при этом концентрация активного хлора составила $1,0 \text{ г/дм}^3$. При анодной плотности тока 300 А/м^2 максимальный (90 %) выход тока по хлору был получен в интервале расходов от 20 мл/мин до 30 мл/мин, с минимальной концентрацией активного хлора $0,8 \text{ г/дм}^3$.

Высокие показатели выхода активного хлора (более 100 %), объясняются сопутствующим образованием иных окислителей, таких как: перекись водорода, озон, атомарный кислород [4], которые увеличивают показатели при йодометрическом определении активного хлора.

При электролизе хлоридных растворов эффективность работы характеризуется не только сравнением выхода хлора по току, но и сопоставлением удельных затрат электроэнергии на килограмм вырабатываемого активного хлора. Для оценки расхода электроэнергии, отнесенного к производству 1 кг активного хлора, была построена зависимость в координатах: «концентрация активного хлора – удельные затраты электроэнергии» для исследуемых плотностей (рис. 5). Из графика следует, что при плотности тока 300 А/м^2 рост концентрации хлора начинается с $2,2 \text{ кВт} \cdot \text{ч/кг}$, при плотности 500 А/м^2 – с $2,7 \text{ кВт} \cdot \text{ч/кг}$, 1000 А/м^2 – с $3,5 \text{ кВт} \cdot \text{ч/кг}$.

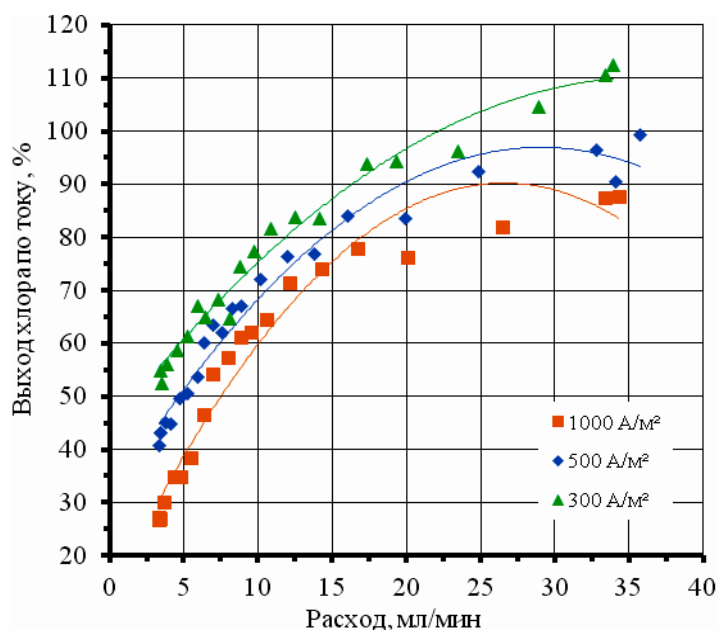


Рисунок 4. Зависимость выхода хлора по току от расхода электролита и плотности тока

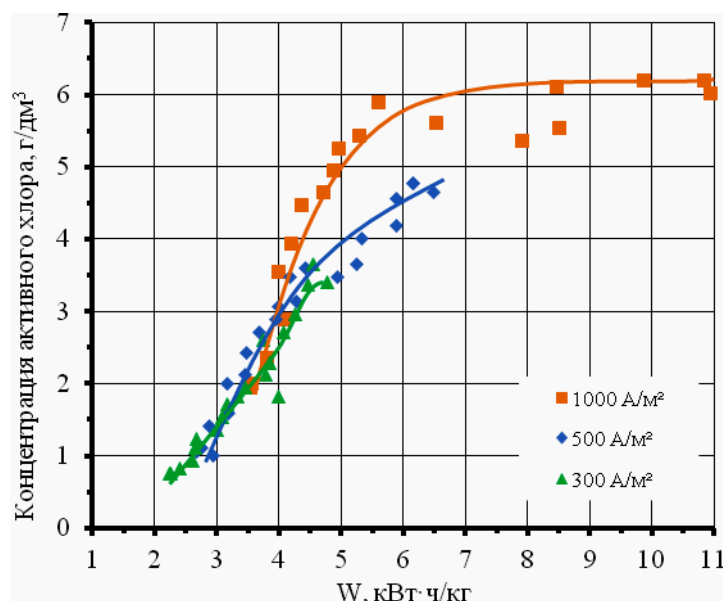


Рисунок 5. Количество электроэнергии, расходуемой на получение 1 кг активного хлора в зависимости от концентрации ГХН при электролизе воды Вьетнамского моря

Анализ графиков на рисунках 3–5 приводит к выводу, что наибольший выход хлора по току при плотностях тока 1000 А/м^2 , 500 А/м^2 и 300 А/м^2 отвечает и наименьшим затратам электроэнергии, при этом концентрация активного хлора составляет 2,0, 1,0 и 0,8 г/л соответственно.

Анализ литературных источников свидетельствует, что большинство производителей электролизного оборудования, предназначенного для работы на природной морской воде, регулируют производительность электролизеров так, чтобы на выходе из установки получать концентрацию активного хлора не более 2 г/дм^3 . Данное обстоятельство, объясняется тем, что именно такая концентрация отвечает минимальным энергозатратам при максимальном выходе хлора по току, что подтверждается и результатами настоящих исследований. Поскольку сырье (хлориды) представляет собой практически бесплатный неисчерпаемый продукт (в отличие от искусственно приготовленного 3 %-ного солевого раствора из покупаемой пищевой соли), то и нет необходимости в получении максимального количества активного хлора (до 8 – 9 г/дм³) из единицы объема сырья. Немаловажно и то, что при более высокой скорости протока морской воды через электролизный аппарат (более высокий расход воды) образующиеся карбонат кальция и гидроксид магния не успевают кристаллизироваться на катоде и выносятся потоком из электролизного аппарата.

Как было отмечено ранее, при концентрации генерируемого гипохлорита около $2,0 \text{ г/дм}^3$ наблюдается минимальный удельный расход электроэнергии на кг получаемого продукта (рис. 5), при этом выход по току достигает максимальных показателей и составляет около 90 % (рис. 4).

ВЫВОДЫ

Экспериментально подтверждена возможность получения гипохлорита натрия прямым электролизом воды Вьетнамского моря. При электролизе с анодной плотностью тока 1000 А/м^2 возможно достичь максимальной концентрации по активному хлору – $6,2 \text{ г/дм}^3$, при 500 А/м^2 – до $4,9 \text{ г/дм}^3$, при 300 А/м^2 – $3,6 \text{ г/дм}^3$ на анодах ОИРТА. Минимальные удельные энергозатраты $2,0 - 3,5 \text{ кВт} \cdot \text{ч}$ на 1 кг вырабатываемого могут быть получены при концентрации активного хлора в генерируемом гипохлорите в интервале от $1,0$ до $2,0 \text{ г/дм}^3$. При этом выход хлора по току также достигает своих максимальных значений и составляет $85 - 90 \%$, что определяет технологическую и экономическую целесообразность получения гипохлорита натрия из морской (океанской) воды для концентрации в продукте $2,0 \pm 0,2 \text{ г/дм}^3$ активного хлора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Фесенко Л.Н., Игнатенко С.И., Пчельников И.В. Области применения гипохлорита натрия, получаемого электролизом морской воды // Технологии очистки воды «ТЕХНОВОД-2012»: материалы VII Межд. науч.-практ. конф.; г. Санкт-Петербург, 18 – 21 апр. 2012 г. / Юж.-Рос. гос. техн. ун-т. (НПИ). – Новочеркасск: Лик, 2012. С. 93 –98.
2. Кудрявцев С.В. Совершенствование технологических параметров установок получения электролитического гипохлорита натрия для обеззараживания воды: дис. ... канд. техн. наук: Новочеркасск, 2009. 161 с.
3. Фесенко Л.Н., Игнатенко С.И., Пчельников И.В., Фесенко А.Л. К выбору режима электролиза морской воды при производстве гипохлорита натрия // Технологии очистки воды «ТЕХНОВОД-2014»: материалы VIII Межд. науч.-практ. конф.; Красная Поляна, г. Сочи, 23-24 октября 2014 г. / Юж.-Рос. гос. политехн. ун-т. (НПИ). – Новочеркасск: Лик, 2014.– С 237–244.
4. Фесенко Л.Н., Игнатенко С.И., Пчельников И.В., Косолапова С.В., Геркен А.Е. Исследования получения электролитического гипохлорита натрия электролизом морской воды Персидского залива для нужд ТЭС «Хормозган» Исламской Республики Иран // Технологии очистки воды «ТЕХНОВОД-2016»: материалы IX Межд. науч.-практ. конф., г. Ростов-на-Дону, 5-7 октября 2016 г. / Юж.-Рос. гос. техн. ун-т. (НПИ). – Новочеркасск: Лик, 2016. С. 157–165.
5. Пчельников И.В. Совершенствование технологии производства обеззараживающего реагента – гипохлорита натрия электролизом морской воды // Автореферат дисс. ... канд. техн. наук: Волгоград. 2015.
6. Териков А.С., Пчельников И.В., Терикова И.А. Получение низкоконтрированного гипохлорита натрия электролизом воды Средиземного моря // Технологии очистки воды «ТЕХНОВОД-2017»: материалы X Межд. науч.-практ. конф., г. Астрахань, 5-6 октября 2017 г. / Юж.-Рос. гос. техн. ун-т. (НПИ). – Новочеркасск: Лик, 2017. С. 125–129.