

ГОМЕЛЯ М. Д., д.т.н., проф.; ГРАБІТЧЕНКО В. М., асп.;
РАДОВЕНЧИК Я. В., к.т.н., ст. викл.; МАКАРЕНКО І. М., к.т.н., ст.н.с.
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського»

ОТРИМАННЯ АКТИВНОГО ХЛОРУ ЕЛЕКТРОЛІЗОМ КОНЦЕНТРАТІВ ЗВОРТНЬООСМОТИЧНОГО ОПРІСНЕННЯ ВОДИ

Приведені результати дослідження можливості утилізації концентратів зворотньоосмотичного опріснення води шляхом електрохімічної обробки з отриманням окислених сполук хлору. Показано, що інтенсивність окислення хлоридів підвищується із збільшенням анодної густини струму та із збільшенням початкової концентрації хлоридів в розчині. Отримані розчини окислених сполук хлору придатні для дезінфекції та знезараження води

Ключові слова: зворотній осмос, концентрат, електроліз, утилізація, активний хлор.

© Гомеля М. Д., Грабітченко В. М., Радовенчик Я. В., Макаренко І. М., 2017.

Постановка проблеми. Забезпечення населення водою особливо гостро стоїть у промислових регіонах. Якість водних ресурсів постійно погіршується внаслідок скиду недостатньо очищених високомінералізованих і шахтних вод. Основними компонентами шахтних вод є натрій, кальцій, магній, бікарбонати, хлориди та сульфати. За хімічною приналежністю в Донбасі третина вод належить до чисто сульфатних, в 54,1 % – переважають сульфати і лише в 16,4 % з них переважають хлориди і гідрокарбонати. При знесоленні води баромембранними методами утворюються концентрати з високим рівнем мінералізації. За низького вмісту хлоридів та іонів натрію у воді при застосуванні нанофільтрування у концентраті накопичуються, в основному, сульфати, гідрокарбонати та іони жорсткості, що забезпечує можливість їх ефективного знесолення при реагентному пом'якшенні з використанням високоосновних алюмінієвих коагулянтів [1]. При високих концентраціях хлоридів та сульфатів необхідно застосовувати зворотній осмос. При цьому одночасно з іншими іонами в концентраті відбувається накопичення хлоридів та сульфатів, що суттєво ускладнює їх переробку.

Одним з перспективних варіантів вирішення проблеми переробки концентратів зворотньоосмотичного очищення води є іонообмінне вилучення сульфатів перед баромембранним знесоленням. Даний підхід направлений на спрощення процесів переробки концентратів, які, в основному, містять хлориди та очищені від сульфатів. Тому питання ефективної переробки розчинів, що містять хлориди, є досить актуальними і сьогодні.

Аналіз попередніх досліджень. Метод електролізу доволі часто використовується для видалення з води хлорид-іонів. В оптимальному режимі хлориди видаляються на 98 %. Реалізуючи процеси видалення хлоридів за допомогою електролізу хлорид-іони перетворюють в гіпохлорит натрію [2], активний хлор або інші окислені сполуки хлору [3, 4]. Їх дуже широко застосовують в якості дезінфікуючого реагенту [5]. При електролізі ефективність перетворення хлоридів може сягати 85 %.

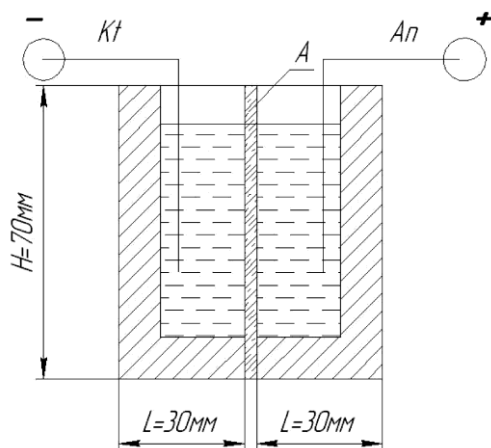
Отримання хлорвмісних розчинів електролізом, як правило, проводиться в електролізерах двома шляхами: з діафрагменним розділенням міжелектродного простору та без мембран [6]. При розділенні електролітичного реактору мембраною відбувається формування катодної та анодної камери [7]. Електролізери можуть бути дво- або трикамерними [8]. Електролізери використовуються періодичної чи проточної дії. Проточний електролізер представлений комплектом однотипних плоских елементів, які складаються з перфорованих анодів та катодів, розділених мембраною. Камери об'єднані в окремі циркуляційні контури аноліту та католіту і обладнані газовідвідними пристроями. Технічним ефектом такого електролізера є збільшення продуктивності, можливість регулювання продуктивності по активному хлору, підвищення надійності і безпечності установки [9]. Анод може бути виготовлений з титану, на поверхню якого нанесена плівка діоксиду рутенію, з платиново-іридієвого сплаву [10], з композиції Ru-Ir/Ti [11], з гетероструктури TiO₂/BiOCl або з платини. В якості катоду, зазвичай, використовується нержавіюча сталь.

Не зважаючи на велику кількість наявних досліджень процесів електролізу розчинів різноманітного складу, детального вивчення аспектів електролізу з отриманням сполук хлору із концентратів зворотньоосмотичних установок на сьогодні не проводилось.

Метою цієї статті є дослідження процесу електрохімічного отримання дезінфікуючих сполук із хлормістких модельних розчинів концентратів зворотньоосмотичного опріснення води, що дозволить одночасно вирішити дві гострі проблеми – утилізувати високо мінералізовані розчини та отримати із відходів корисні продукти.

Викладення основного матеріалу. В об'ємі роботи вивчали метод переробки хлормістких модельних розчинів з отриманням розчинів гіпохлориту натрію та інших окислених сполук хлору, придатних для використання при знезараженні та дезінфекції води. При цьому наявні в розчинах в незначній концентрації

залишки сульфатів та нітратів не впливають на якість отриманих реагентів, оскільки переважаючими по концентрації в розчині є хлорид-аніони. Вони, в основному, переходять в окислені сполуки хлору, вміст яких у розчині значно вищий за вміст сульфатів чи нітратів. Якщо врахувати, що дози активного хлору при знезараженні води рідко перевищують 3–5 мг/дм³, то з реагентом у воду будуть вноситись сульфати чи нітрати в концентраціях, значно нижчих 1 мг/дм³, що на порядки нижче їх ГДК у воді. Іншим важливим аспектом є наявність у концентратах іонів жорсткості в тих чи інших концентраціях. За даних умов проведення електролізу в однокамерних електролізерах ускладнюється сповільненням катодних процесів, викликаних відкладенням гідроксидів магнію та кальцію на катоді [12]. Застосування двокамерних електролізерів з катіонними мембранними призведе до отруєння катіонних мембран іонами жорсткості. Тому в дослідженнях використовувались двокамерні електролізери з аніонною мембраною МА-41 (рис. 1). В такій конструкції катод захищений від відкладень, що дає можливість проводити електроліз розчинів хлоридів незалежно від вмісту іонів жорсткості. В якості катоду використовувалась пластина з легованої сталі 12Х18Н10Т. В якості аноду – пластина з титану, вкрита оксидом рутенію. Площа електродів $S_K = S_A = 12 \text{ см}^2$. Електроліз проводили при силах струму від 0,5 до 2 А.



K_t – катод із легованої сталі 12Х18Н10Т;
 A_n – анод із титану з покриттям оксидом рутенію; A – аніонообмінна мембрана МА-41, $J = 4,17 - 16,6 \text{ А/дм}^2$

Рис. 1 – Двокамерний електролізер

В процесі електролізу в анодній камері знаходився робочий розчин. В катодну камеру заливали 0,2 н розчин NaOH. При проведенні електролізу через однакові проміжки часу контролювали лужність [13] в катодній зоні, вміст хлоридів [14] та активного хлору [13] в анодній зоні.

Вихід за струмом (В, %) розраховували як відношення реальної кількості речовини, перенесеної при електролізі, до теоретичної кількості речовини, розрахованої за законом Фарадея:

$$V = \frac{q_P}{q_T} \cdot 100 = \frac{m_{\Phi}}{m_T} \cdot 100, \quad (1)$$

де q_P – кількість електрики, яка реально витрачена на перенесення грам-еквіваленту речовини; q_T – теоретично розрахована кількість електрики, яка необхідна для перенесення грам-еквіваленту речовини; m_{Φ} – кількість фактично перенесеної речовини, г-екв; m_T – теоретично визначена кількість перенесеної речовини, г-екв.

Кількість фактично перенесеної речовини розраховували, виходячи з різниці концентрацій і об'єму розчину. Теоретичну кількість перенесеної речовини (г-екв) визначали за формулою:

$$m_T = K_E \times I \times t, \quad (2)$$

де K_E – електрохімічний еквівалент (0,03731 г-екв/(А·год)); I – сила струму, А; t – час електролізу, год.

Ефективність очищення води від хлоридів (E , %) розраховували за формулою:

$$E = \left(\frac{C_0 - C}{C_0} \right) \cdot 100 \%, \quad (3)$$

де C_0 – початкова концентрація розчину, C – концентрація розчину в період часу t , год.

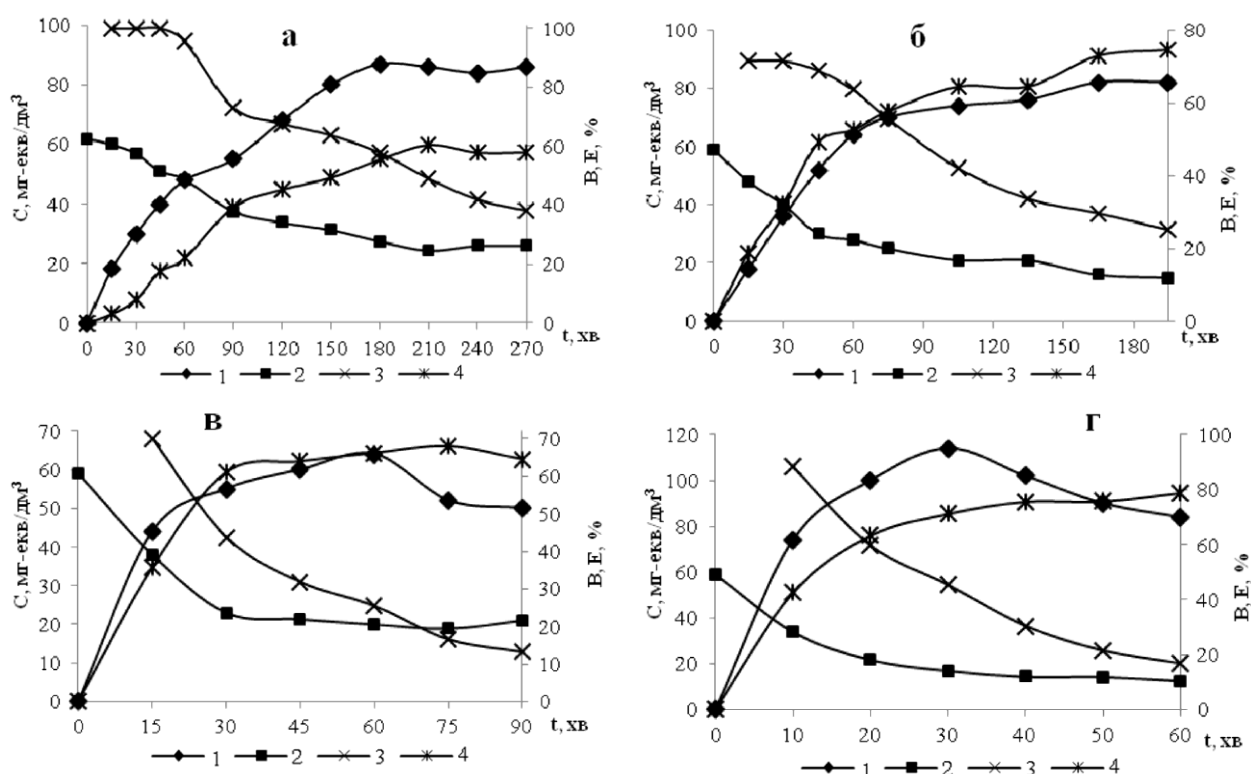
Для отримання дезінфікуючих розчинів використовували модельний розчин концентрату баромембранного опріснення води із вмістом хлоридів $C_{Cl^-} = 111,4 \text{ мг-екв/дм}^3$ та $C_{Cl^-} = 59,1 \text{ мг-екв/дм}^3$.

Визначальним параметром процесу електролізу є анодна щільність струму. Результати по визначенню впливу анодної щільності струму на ефективність електролізу розчинів з концентрацією хлоридів 59,1 мг-екв/дм³ приведені на рис. 2.

Як видно з рис. 2, інтенсивність окислення хлоридів зростає з підвищенням анодної щільності струму. Так, при підвищенні анодної щільності струму з 0,83 А/дм² до 8,33 А/дм² час досягнення концентрації активного хлору на рівні ~ 60 мг-екв/дм³ скорочується з 90 до 10 хвилин. При цьому середня концентрація активного хлору в анодній камері сягає 80–86 мг-екв/дм³ при анодній щільності струму 0,83–1,6 А/дм². При щільності струму 4,17 А/дм² максимальна концентрація активного хлору в аноліті знижується до 64 мг-екв/дм³, а при анодній щільності струму 8,33 А/дм² вміст активного хлору зростає до 114 мг-екв/дм³, що майже у двічі більше вихідної концентрації хлоридів води хімічних, металургійних виробництв, підприємств видобувної промисловості (шахтні води), атомних і теплових електростанцій, машинобудівних підприємств (гальванічні виробництва), а також сільськогосподарські стоки (мідьмісткі добрива) [4].

У поверхневих водоймах вміст іонів міді змінюється від декількох до десятків, рідше до сотень мікрограмів у літрі [4; 5]. Після скидання навіть відносно чистих стоків у водойми концентрація міді в них удвічі-утрічі перевищує допустимий рівень. Значною проблемою є не лише очищення стічних вод перед

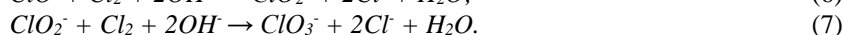
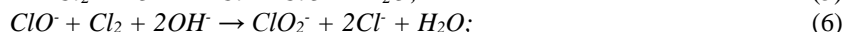
скиданням, але й контроль вмісту міді у воді (для водойм рибогосподарського значення він не має перевищувати 1 мг/дм³). У стічних водах вміст міді має становити 5...10 мг/дм³.



Характеристика розчину: C Cl₂ (1), C Cl⁻ (2), В (3), Е (4);
Анодна щільність струму, А/дм²: 0,83 (а); 1,67 (б); 4,17 (в); 8,33 (г)

Рис. 2 – Залежність концентрації активного хлору (1) та хлоридів (2), виходу за струмом активного хлору (3) та ефективності очищення води від хлоридів (4) в анодній камері двокамерного електролізера з аніонною мембраною МА-41 від часу електролізу розчинів із вмістом хлоридів в анодній камері 59,1 мг-екв/дм³, при лужності в катодній камері 200 мг-екв/дм³

Залишкова концентрація хлоридів у цьому випадку знижується з 59,1 до 17,1 мг-екв/дм³. Тобто, в окислений стан перейшло лише 42,1 мг-екв/дм³ хлоридів. Очевидно, що процес окислення хлоридів не зупиняється на стадії утворення Cl₂. Ймовірно, при цьому відбувається утворення гіпохлориту та інших окислених сполук хлору за реакціями (4 - 7):



Слід відмітити, що паралельно з реакцією окислення хлориду до активного хлору відбувається дифузія гідроксид-аніонів з катодної області, де вони утворюються при відновленні води з утворенням водню (реакція 8), через аніонну мембрану в еквівалентній кількості до окислених хлоридів.



На катоді відновлення води з утворенням водню та гідроксид-аніонів відбувається в еквівалентній кількості до окислених хлоридів. За даних умов дифузія гідроксид-аніонів через аніонну мембрану забезпечує підтримання стабільного рівня рН в анодній камері. В іншому разі відбувалося б підкислення розчину при взаємодії активного хлору з водою за реакцією:



Якщо виходити з того, що при проведенні електролізу в двокамерному електролізері в 1 дм³ концентрація хлоридів при щільності струму 8,33 А/дм² знизилась на 42,1 мг-екв/дм³ при досягненні концентрації окислених сполук хлору за активним хлором 114 мг-екв, то можна визначити вміст різних окислених сполук хлору з урахуванням того, що 1 ммоль ClO⁻ визначається як 2 мг-екв Cl₂, 1 ммоль ClO₂⁻ визначається як 4 мг-екв Cl₂, 1 ммоль ClO₃⁻ визначається як 6 мг-екв Cl₂.

В разі, коли вміст Cl₂ складе 4 ммоль/дм³, а вміст ClO⁻ буде 15 ммоль/дм³, то при загальному вмісті активного хлору 114 мг-екв/дм³ вміст ClO₂⁻ складе 19 ммоль/дм³. Для утворення даних кількостей окисленого хлору якраз необхідно 42 мг-екв хлоридів (Cl⁻).

Якщо врахувати, що в аноліті постійно ідуть процеси перетворення окислених сполук хлору, то визначити реальний склад розчину досить важко. До того ж, в цьому немає особливої потреби, оскільки подібні розчини досить часто використовують для знезараження води, для окислення сполук заліза (II) та марганцю (II) у воді [15].

Головною проблемою, яка виникає в даному процесі, є втрати активного хлору. Як видно з рис. 2г, після досягнення концентрації 114 мг-екв/дм³ в аноліті відбувається зниження його концентрації до 84 мг-екв/дм³ при загальному зниженні вмісту неокислених хлоридів до 12 мг-екв/дм³. Це явище можна пояснити лише втратою хлору за рахунок дегазації у вигляді Cl₂ та ClO₂. Утворення Cl₂ відбувається за реакцією (4), а утворення ClO₂ можливе за реакцією (10):

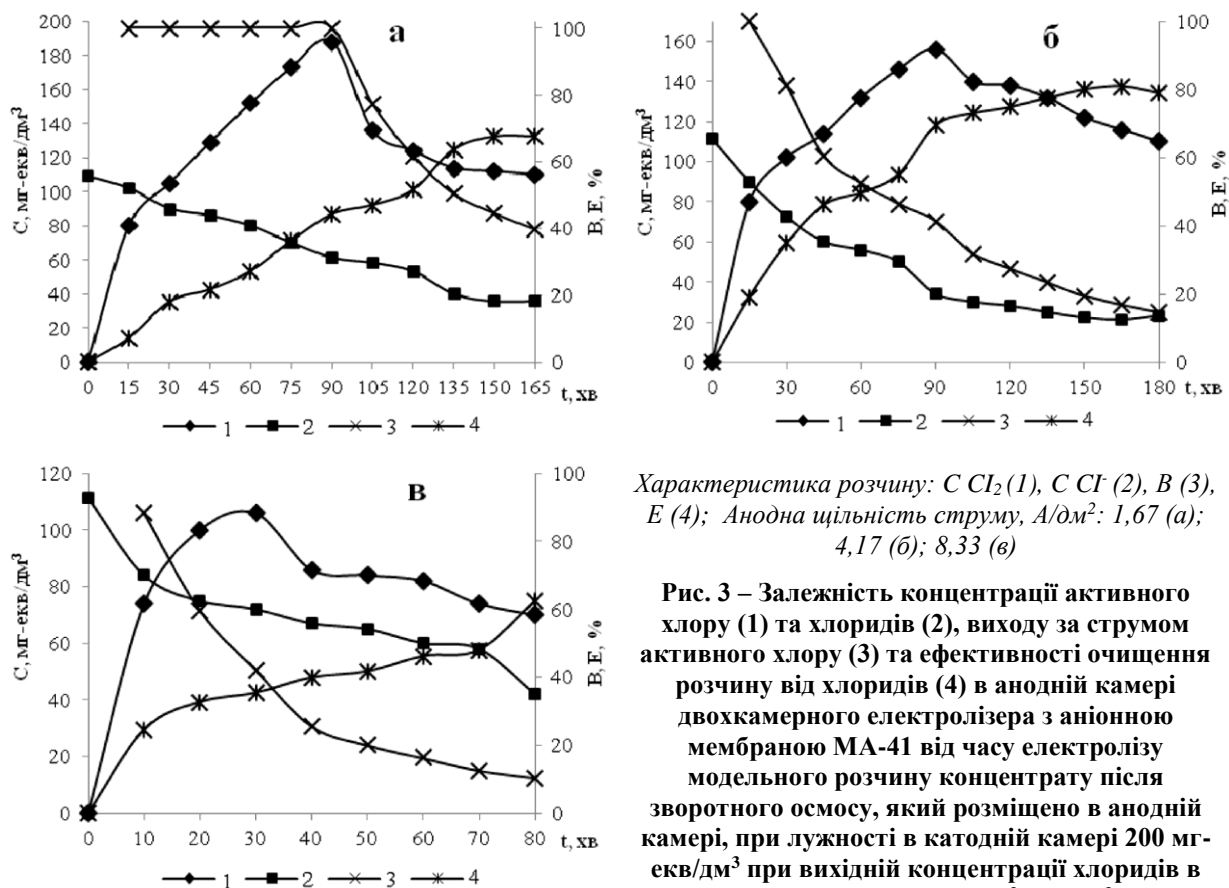


Рис. 3 – Залежність концентрації активного хлору (1) та хлоридів (2), виходу за струмом активного хлору (3) та ефективності очищення розчину від хлоридів (4) в анодній камері двохкамерного електролізера з аніонною мембраною МА-41 від часу електролізу модельного розчину концентрату після зворотного осмосу, який розміщено в анодній камері, при лужності в катодній камері 200 мг-екв/дм³ при вихідній концентрації хлоридів в аноліті ~ 111 мг-екв/дм³ (4 г/дм³)

Подібні результати отримані при електролізі модельного розчину концентрату зворотньоосмотичного опріснення води (рис. 3), в яких концентрація хлоридів сягала ~ 4 г/дм³ (111,4 мг-екв/дм³). Найвищої концентрації окислених сполук хлору було досягнуто при проведенні електролізу за найменшої із використаних щільностей струму – 1,67 А/дм². При цьому через 1 годину було досягнуто концентрації окислених сполук хлору за активним хлором на рівні 188 мг-екв/дм³. При цьому окислилось лише ~ 50 мг-екв хлоридів. Це ще раз підтверджує, що в розчині знаходиться суміш окислених сполук хлору, утворення яких описується рівняннями (4–9).

При підвищенні щільності струму до 8,33 А/дм² (рис. 3в) максимальна концентрація окислених сполук хлору сягала лише 106 мг-екв/дм³. Досягнуто даної концентрації за активним хлором було за 30 хвилин, тоді як при щільності струму 1,67 А/дм² було досягнуто максимальної концентрації за активним хлором через півтори години. Слід відмітити, що із підвищенням щільності струму швидкість окислення хлоридів зростає, що цілком логічно. При цьому ступінь виділення хлоридів при $j = 1,67 A/dm^2$ через дві години електролізу сягає 51,5 %, а при $j = 4,17 A/dm^2$ сягає 74,9 % при зниженні вмісту хлоридів з 111,4 мг-екв/дм³ до 28 мг-екв/дм³.

Зниження максимальної концентрації окислених сполук хлору в аноліті із підвищенням анодної щільності струму пояснюється зростанням швидкості дегазації розчину при видаленні активного хлору (Cl₂) та діоксиду хлору (ClO₂), що утворюються за реакціями (4) та (10). Саме втратами хлору у вигляді газів Cl₂ та ClO₂ пояснюється різке зниження виходу окислених сполук хлору за активним хлором із часом електролізу. Якщо при щільності струму 1,67 А/дм² протягом першої години співвідношення кількості активного хлору до кількості окислених хлоридів знижувалось від 8,21:1 до 5,01:1, то за наступних півгодини воно падало до 3,76:1 і далі знижувалось через дві години до 2:1 та через 2,5 години до 1,4:1. Це свідчить про те, що на початковому етапі електролізу в розчині утворювалася відносно значна кількість гіпохлоритів, хлоритів та

хлоратів з високим ступенем окислення хлору. Надалі відносна кількість окислених сполук хлору в розчині знижувалась через виділення газоподібних Cl_2 та ClO_2 . Із підвищенням щільності струму тенденція посилювалась через інтенсифікацію процесів окислення хлору. Тому при щільності струму $4,17 \text{ А/дм}^2$ співвідношення між кількістю активного хлору і окислених хлоридів знижувалось з 4,2:1 до 1,24:1, а при $j = 8,33 \text{ А/дм}^2$ з 2,7:1 до 1:1.

Про відносні втрати хлору у вигляді Cl_2 та ClO_2 можна судити по зміні рН середовища в аноліті. Згідно з реакціями (5–7) гідроксид-аніони зв'язуються при взаємодії з активним хлором з утворення ClO^- , ClO_2^- та ClO_3^- . При цьому кількість гідроксидів, що переносяться при дифузії через аніонітову мембрану еквівалентна кількості утвореного активного хлору. В разі, коли активний хлор виділяється з розчину у вигляді газу, або зв'язується по реакції (9) з утворенням діоксиду хлору, в аноліті відбувається накопичення гідроксид-аніонів, що призводить до підвищення рН середовища. Як видно з рис. 3, рН середовища при невисоких значеннях щільності струму зростає з 7 до 8,49–8,94. При щільності струму $8,33 \text{ А/дм}^2$ і при об'ємі аноліту 74 см^3 при значних втратах хлору за рахунок дегазації рН зростає за 1,3 години до 11,59.

Висновки. Проведені дослідження показали, що концентрати зворотньоосмотичного опріснення води, попередньо очищені від сульфатів, доцільно переробляти електрохімічним методом з утворенням окислених сполук хлору. При цьому інтенсивність окислення хлоридів підвищується із збільшенням анодної густини струму та із збільшенням початкової концентрації хлоридів в розчині. Наявність в концентраті іонів жорсткості підвищує ефективність окислення хлоридів за рахунок більшої стійкості гіпохлоритів, хлоритів та хлоратів кальцію. В процесах електрохімічної переробки хлоридних концентратів зворотньоосмотичного опріснення води було отримано розчини окислених сполук хлору, які придатні для дезінфекції та знезараження води.

Список використаної літератури

1. *Рисухін В. В.* Переробка концентратів, що утворюються при нанофільтраційному очищенні вод з підвищеною мінералізацією / В. В. Рисухін, Т. О. Шаблій, М. Д. Гомеля // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2011. – № 3 (53) – С. 51–55.
2. *Блажко С. И.* Новая комбинированная технология очистки хозяйственно-бытовых сточных вод для малых объектов / С. И. Блажко // Водоочистка – 2010. – № 6. – С. 41–50.
3. *Мишурина О. А.* Технология электрохимической очистки сточных вод / О. А. Мишурина, Э. Р. Муллина // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2015. – № 4. – С. 29–31.
4. *Kryschi. R.* Chemikalienfreie Trinkwasserdesinfektion [Обеззараживание питьевой воды без использования химических реагентов] / R. Kryschi // Schiff und Hafen – 2008. – V. 60, № 6. – P. 59.
5. *Кудрявцев С. В.* Совершенствование технологических параметров установок получения электролитического гипохлорита натрия для обеззараживания воды / С. В. Кудрявцев // Водоочистка. – 2010. – № 4. – С. 44–51.
6. *Фесенко Л. Н.* Сравнительный анализ электрохимических методов получения хлорсодержащих реагентов для обеззараживания воды / Л. Н. Фесенко // Водоочистка – 2010. – № 8. – С. 17–22.
7. *Пат.* EP20070703453 Германия, МПК (2006) C02F 1/46. Verfahren zur Herstellung eines Desinfektionsmittels durch elektrochemische Aktivierung (ECA) von Wasser und Verfahren zur Desinfektion von Wasser mittels eines solchen Desinfektionsmittels [Способ и устройство для приготовления обеззараживающего раствора в электрохимическом процессе] / Salathe Peter, Fischer Christian, Jost Bernd, GroSS Steven – заявл. 14.02.2007; опубл. 15.11.2008.
8. *Пат.* 2361819 Россия, МПК (2006) C02F 1/42, C02F 1/46 (2006.01). Способ обессоливания воды / И. Х. Бикбулатов, Н. А. Быковский, Е. А. Кантор, Н. Н. Фанакова – заявл. 12.03.2008; опубл. 20.07.2009.
9. *Пат.* 2315132 Россия, МПК (2006) C25B 1/46. Способ получения хлора и хлорсодержащих окислителей и установка для его осуществления / Н. М. Немков, В. И. Титаренко, Е. В. Мамылова, В. М. Низковских, Е. В. Низковских, П. М. Постников, Г. Н. Шумаков – заявл. 10.10.2005; опубл. 20.01.2008.
10. *Kobayashi T.* Evaluation of an electrolysis apparatus for inactivating antineoplastics in clinical wastewater [Оцінка електролізної установки для дезактивації клінічних стічних вод] / T. Kobayashi, J. Hirose, K. Sano, N. Hiro, Y. Ijiri, H. Takiuchi, H. Tamai, H. Takenaka, K. Tanaka, T. Nakano // Chemosphere. – 2008. – V. 72, № 4. – P. 659–665.
11. *Yong L.* Изучение превращения хлорид иона при очистке электрохимическим окислением свалочного фильтрата / L. Yong, Z. Shi-lin, L. Dan, D. Zeng // Sichuan shifan daxue xuebao. Ziran kexue ban. – 2008. – V. 31, № 2. – P. 229–233.
12. *Кучерик Г. В.* Использование электролиза для выделения хлоридов и сульфатов из щелочных регенерационных растворов / Г. В. Кучерик, Ю. А. Омельчук, Н. Д. Гомеля // Екологічна безпека. – 2012. – № 1/2012 (13). – С. 68–72.
13. *Лурье Ю. Ю.* Аналитическая химия промышленных сточных вод / Ю. Ю. Лурье. – М. : Химия, 1984. – 448 с.
14. *Набиванець Б. Й.* Аналітична хімія природного середовища / Б. Й. Набиванець, В. В. Сухан, Л. В. Калабіна – К.: Либідь, 1996. – 201 с.

15. *Лебедева Ю. Д.* Производственные сточные воды. Сточные воды нефтеперерабатывающих заводов и нефтепромыслов / Ю. Д. Лебедева, Т. Е. Нагибина, И. Л. Монгайт. – Москва: Медгиз, 1960. – Вып. 5. – 256 с.

Надійшла до редакції 15.08.2016