

ОБГРУНТУВАННЯ ЕНЕРГОЕФЕКТИВНОГО СПОСОБУ ЖИВЛЕННЯ ЕЛЕКТРОТЕХНОЛОГІЧНИХ СИСТЕМ ОЧИЩЕННЯ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ

А.П. Левчук, аспірант*

Розглянуто проблему енергоефективного живлення електротехнологічних систем очищення водних розчинів на прикладі виробництва гіпохлориту натрію для знезараження води. Встановлено недоліки традиційних систем живлення електротехнологічних систем для очищення води та запропоновано шляхи покращення ефективності їх роботи на засадах оптимізації вибору параметрів імпульсно-струмових режимів електролізу з врахуванням значення рН. Проведено експериментальні дослідження енергоефективного способу живлення систем очищення водних розчинів.

Система живлення, очищення води, рН, електроліз, імпульсний струм, форма імпульсу, ефективність імпульсних режимів.

Агропромисловий комплекс (АПК) є одним з найбільших водокористувачів [1,2,8]. Електротехнологічні системи очищення водних розчинів ефективно застосовуються в водозабезпеченні потреб АПК. Враховуючи зростаючі вимоги до витрат електроенергії сучасних електротехнологічних систем очищення водних розчинів (далі «води»), важливим завданням є досягнення покращення їх енергоефективності. Одним із найдоступніших методів очищення води для АПК є електрохімічний, оскільки за рахунок перебігу електрохімічних процесів можливим є не тільки видалення забруднюючих речовин з води, а й її знезараження. Електрохімічне очищення води в більшості випадків є найрезультативнішим в порівнянні з іншими методами (реагентними) тощо.

Визначальним елементом собівартості такого методу очистки води є витрати електроенергії, які залежать від параметрів роботи системи джерела живлення електролізу. У зв'язку з цим для досягнення ефективного застосування електрохімічних методів очищення води доцільно дослідити аналогічні системи живлення електролізу з метою удосконалення їх в напрямку оптимізації параметрів та вибору відповідних режимів живлення.

З джерела [3] відомо, що найбільше впливає на електроживлення в технологічному процесі електролізу води імпульсний режим струму (імпульсний електроліз), саморегулююча модуляція якого є перспективним напрямом підвищення енергоефективності процесів

* Науковий керівник – кандидат технічних наук, доцент Ф.І. Гончаров

очищення води. Застосування саморегулюючих імпульсно-струмових режимів електролізу для очищення води в АПК нині є маловивченим заходом адаптації електротехнологічних систем до некерованих природно–техногенних факторів, які визначають некеровані властивості води на вході в систему очищення.

Відомі електротехнологічні системи живлення електродів електрохімічного виробництва включають джерела живлення, які використовують встановлені оператором (імпульсні) режими подачі струму живлення процесу електролізу з можливістю зміни оператором параметрів і форми струму живлення [4,5]. Такі конструкції електротехнологічних систем розроблялися для отримання конкретного кінцевого продукту в сталих умовах. Це пояснює існуючий нині широкий спектр конструктивних рішень електротехнологічних систем очищення води, особливостей типів, видів та їх призначень.

Враховуючи умови використання зазначених вище систем в АПК, коли аномальні зміни природно-техногенних факторів призводять до частих нештатних техніко-технологічних відхилень умов їх роботи, які визначені непрогнозованим надходженням забруднюючих речовин із вхідною водою, потрібно очищення такої води проводити іншими системами з нестандартними методами забезпечення режиму їх живлення. Математичне моделювання таких процесів є складним. Відомі теоретичні розв'язання аналогічних задач не можуть мати коректного застосування для багатофакторних і багатокритеріальних нелінійних процесів змін вхідної води протягом року. Реалізація їх на практиці вимагає пошуку універсальних технічних рішень, які будуть враховувати зазначену некоректність теоретично отриманих параметрів.

Як відомо з теоретичної електрохімії параметри електролізу залежать від гідродинамічного режиму води в міжелектродному просторі та обсягів вмісту забруднюючих речовин у початковій воді. Концентрації складових речовин у воді визначають її опір в міжелектродному просторі, що в свою чергу визначає споживання електроенергії. З відомих параметрів роботи системи живлення електротехнологічних систем очищення води до розгляду виберемо вісім чинників: температура, якісний зміст води, відстань між електродами, площа електродів, струм, напруга, форма сигналу струму та напруги, рН.

Максимальна енергоефективність можлива при забезпеченні в міжелектродному просторі сталих заданих параметрів, і як головного визначального – щільності струму, який змінюється відповідно до параметрів вхідної води, рН тощо. В роботі А.М. Озерова висвітлено вплив імпульсного струму та зміни рН приелектродного простору, що свідчить про взаємовплив імпульсного режиму на рН [7]. Тому, припустимо можливий зворотний вплив рН на щільність струму, механізм розряду та масопереносу при використанні імпульсного струму, особливо при зміні форми сигналу, як самого ефективного показника для технологічного процесу саморегулювання. Враховуючи перспективні системи очищення води, в яких система керування базується на

показнику рН, доцільно припустити важливість більш глибокого вивчення взаємозв'язку рН з роботою системи живлення [6].

Для вивчення можливих взаємозв'язків цієї теорії та енергоефективності систем очищення води використаємо експерименти з отриманням найперспективнішого знезаражуючого розчину – гіпохлориту натрію [9].

Мета досліджень – експериментальний пошук енергоефективних параметрів імпульсного струму з урахуванням впливу основних технологічних параметрів.

Матеріали та методика досліджень. Базовий об'єкт дослідження – процес електросинтезу перспективного знезаражуючого агента – гіпохлориту натрію.

Гіпохлорит натрію отримували електролізом розчину хлориду натрію концентрацією 100 г/л (1,7 М). Електроліт готували розчиненням солі NaCl марки х.ч. в дистильованій воді. Схему дослідної установки зображено на рис. 1. Досліди проводили у циліндричній скляній комірці без розділення катодного та анодного просторів з робочим об'ємом електроліту 100 см³ та плоско-паралельними прямокутними електродами однакової площі. Як анод для окиснення іонів хлору використовували ОРТА, протиелектродом – катодом – була нержавіюча сталь. Відстань між електродами становила 0,7 см, робоча площа поверхні катода й анода – 0,194 дм².

Експерименти з одержання гіпохлориту натрію проводили в режимі постійного або імпульсного струму густиною 5 А/дм² з використанням джерела живлення АТН-1535 або імпульсного потенціостата ПІ-50. Відповідна робоча сила струму була 0,97 А.

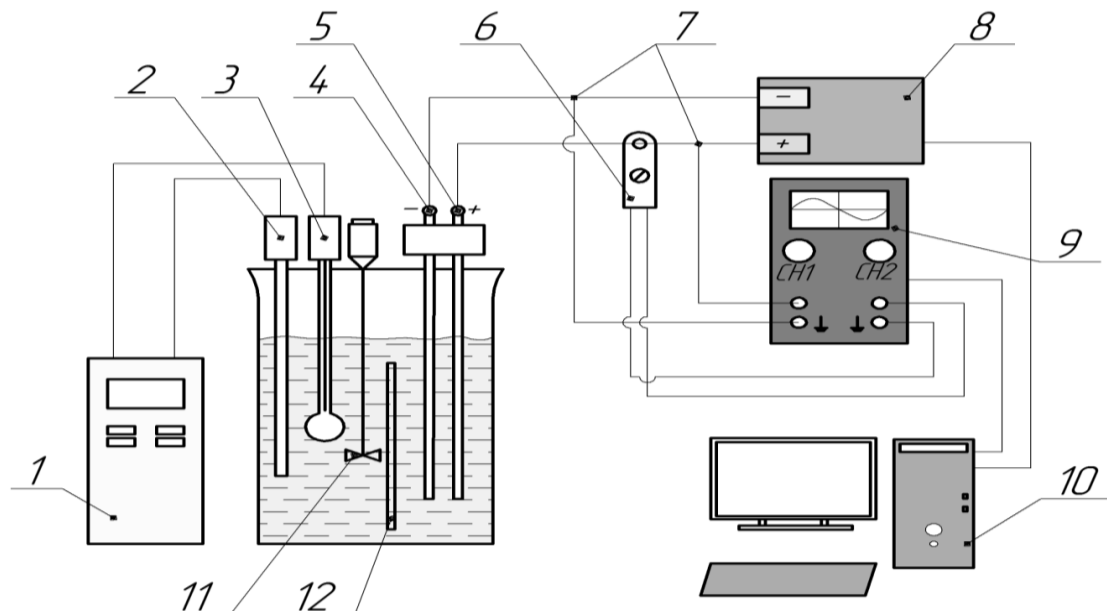


Рис.1. Схема лабораторної установки для електролізу:

1 – рН-метр (рН-150МИ); 2 – термодатчик рН-метра; 3 – комбінований скляний електрод рН-метра; 4 – катод з нержавіючої сталі; 5 – анод з

ОРТА; 6 – струмовий адаптер АТА-2504 для вимірювання струму; 7 – датчики вимірювання напруги на електродах; 8 – джерело струму (або джерело живлення АТН-1535, або потенціостат ПИ-50-1.1, приєднаний за двоелектродною схемою); 9 – ПК ; 10 – осцилограф двоканальний цифровий RIGOL DS5062M; 11 – пристрій для перемішування; 12 – діелектрична перегородка

Імпульсні режими електролізу задавали так, щоб середня густина струму i_c осадження була однаковою в усіх дослідах і відповідала густині струму осадження в стаціонарному режимі (5 А/дм²). Використовували імпульси прямокутної та трикутної форм.

Трикутно-імпульсні режими моделювали так, щоб максимальний струм $i_{(max)}$ імпульсу в 2 рази перевищував середню густина струму, тоді за один імпульс витрачається кількість електрики, як і за такий же часовий проміжок стаціонарного електроосадження.

При моделюванні прямокутно-імпульсного режиму поперемінно задавали імпульси тривалістю t_i та густиною $i_{(max)}$ і паузи ($i=0$) тривалістю t_n . У цих випадках густина струму в імпульсі розраховують за формулою:

$$i_{(max)} = i_c \cdot (t_i + t_n) / t_i \quad (1)$$

У випадку $t_i = t_n$ струм в імпульсі в 2 рази перевищує середню густина струму, тоді за один період (імпульс плюс пауза) витратиться така ж кількість електрики, як за такий же часовий проміжок стаціонарного електроосадження.

Осцилограми струмових режимів фіксували на цифровому осцилографі RIGOL DS5062M та реєструвалися на ПК за допомогою програмного забезпечення Ultrascope for DS5000 Series. Напругу вимірювали та фіксували за допомогою стандартного конектора на першому каналі осцилографа CH1 (масштаб по першому каналу 2 В/1 см). Струм вимірювали та фіксували за допомогою струмового адаптера АТА-2504 на другому каналі осцилографа CH2 (масштаб по другому каналі осцилографа 500 мВ/см у перерахунку на дійсне значення по струму 5 А/см). В разі електроосадження за допомогою потенціостата ПИ-50 напругу вимірювали вбудованим високоомним вольтметром потенціостата.

Тривалість експериментів становила 60 та 100 хв. У процесі дослідів здійснювали фіксацію значень напруги, рН розчину та концентрацію утвореного гіпохлориту натрію. Концентрацію гіпохлориту натрію визначали йодометричним титруванням. Для цього впродовж дослідів періодично (кожні 15 – 20 хв) перемішували електроліт і відбирали пробу об'ємом 1 см³, загалом 5 – 7 проб. Останню пробу відбирали після закінчення дослідів. Для кожного режиму осадження робили, як мінімум, 2 паралельні дослідів.

Пробу електроліту переносили в конічну колбу на 100 мл. Доливали 5 см³ льодяної оцтової кислоти та 5 см³ розчину КJ (10 %), закривали колбу корком і залишали на 10–15 хв у темному місці для завершення реакції. Далі розчин титрували 0,05 М розчином тіосульфату натрію

Na₂S₂O₃ до переходу коричневого (або жовтого при малому вмісті гіпохлориту) забарвлення до світло-жовтого. Додавали 1 см³ розчину крохмалю і продовжували титрування до знебарвлення розчину.

Концентрацію гіпохлориту ClO⁻ визначали за формулою:

$$C_{Na_2S_2O_3} = \frac{V_{Na_2S_2O_3} \cdot 0,0018625 \cdot 1000}{V_{проби}}, \quad (2)$$

де $V_{Na_2S_2O_3}$ – об'єм 0,05 М розчину Na₂S₂O₃, який пішов на титрування, см³; 0,00186 – маса гіпохлориту, еквівалентна 1 см³ розчину 0,05 М Na₂S₂O₃; $V_{проби}$ – об'єм електроліту, який взяли для аналізу (1 см³).

Результати досліджень. Відомо, що максимальна енергоефективність можлива при забезпеченні відповідної форми та частоти імпульсного струму, які можуть змінюватися відповідно до параметрів вхідного розчину. За даними джерела [3] на перебіг електрохімічних реакцій найбільше впливають частоти імпульсного струму до 10 Гц, а форми сигналу до 5Гц.

Основним, якісним, параметром робочого розчину є рН. Адже, саме рН головним чином впливає на механізм перебігу первинних електрохімічних та вторинних хімічних перетворень та може визначати ефективний вихід продукту.

Тому, припустимо можливий вплив, саме, рН на енергоефективність імпульсних режимів електролізу з певною формою імпульсу струму.

Для вивчення можливих взаємозв'язків енергоефективності систем очищення води з основними технологічними параметрами процесу здійснено експериментальне дослідження з отриманням одного з найперспективніших знезаражуючих агентів – гіпохлориту натрію.

У процесі електросинтезу гіпохлориту натрію на катоді відбувається відновлення іонів гідроксонію H₃O⁺ (в кислих середовищах) або води (в нейтральних та лужних розчинах) з виділенням водню за реакціями:



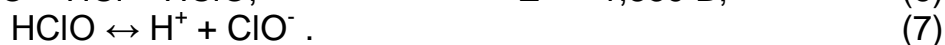
У результаті цих реакцій відбувається підлужування розчину.

На аноді відбуваються паралельні реакції окиснення води або іонів гідроксилу з виділенням кисню, а також іонів хлору. На аноді з ОРТА перенапряга виділення кисню є більшою, ніж окиснення хлорид-іонів. Тому, переважним є саме останній процес.

Основним продуктом окиснення аніонів Cl⁻ є молекулярний хлор:



Подальше розчинення хлору у воді призводить до утворення соляної HCl та хлорноватистої HClO кислот. Остання дисоціює з утворенням аніону гіпохлориту ClO⁻

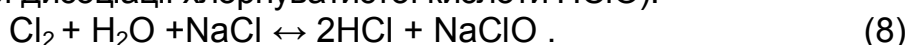


Чим більшим є показник рН електроліту, тим вищим є ступінь дисоціації хлорноватистої кислоти. При рН 8,5 – 9 дисоціація відбувається практично повністю. Відомо, що хлорноватиста кислота існує в розчинах у

межах рН 4 – 6,5, але вона є нестійкою, поступово розкладається навіть у розведених розчинах. Хлорнуватиста кислота є сильним окиснювачем, як і її солі, зокрема гіпохлорити натрію, кальцію, магнію.

З літературних даних відомо, що основними продуктами електролізу розчину хлориду натрію є молекулярний хлор, гіпохлорит та хлорат натрію (NaClO та NaClO₃). У процесі електролізу утворені в анодному просторі сполуки здатні знову відновлюватися на катоді, якщо катодний та анодний простір не розділені мембраною.

Таким чином, синтез гіпохлориту натрію електрохімічним окисненням хлористого натрію зводиться, головним чином, до реакцій (5) – (7). Максимальна кількість гіпохлориту, утвореного при розчиненні молекулярного хлору, може бути розрахованою за довідковими даними з розчинності хлору (табл. 1). Для цього використаємо сумарне рівняння за участю хлориду натрію (в разі повної дисоціації хлорнуватистої кислоти HClO):



З рівняння виходить, що розчинення одного моля хлору (70,9г) відповідає утворенню 1 моля гіпохлориту натрію – 74,44г. Розрахункові дані введені в табл. 1, але слід зауважити, що в розчині хлориду натрію концентрація гіпохлориту буде меншою, ніж у воді, оскільки рівновага в рівнянні (6) зміщується вліво за присутності хлорид-іонів, тобто розчинність хлору падає. Крім того, в кислих, нейтральних та слаболужних розчинах рівновага реакції (7) також зміщується вліво, що також зменшує концентрації гіпохлориту. Отже, якщо гіпохлорит утворюється розчиненням хлору, реальна максимальна концентрація його повинна бути істотно меншою, ніж розрахункові величини.

1. Розчинність хлору у воді і розрахункова кількість утвореного гіпохлориту натрію

Температура води, °С	Розчинність хлору, г/100г	Концентрація іона гіпохлориту, г/дм ³	Розрахункова максимальна концентрація гіпохлориту натрію, г/дм ³
0	1,48	10,74	15,54
20	0,96	6,97	10,08
25	0,65	4,72	6,83
40	0,46	3,34	4,83
60	0,38	2,76	3,99
80	0,22	1,6	2,31

Реакції (5)–(10) ведуть до зростання кислотності розчину, тобто, якщо катодна реакція викликає підлужування, то анодна – підкислення розчину. Проте слід зауважити, що лише невелика частка молекулярного хлору бере участь у цих реакціях, тоді як катодна реакція перебігає з високим виходом за струмом. Тому, за відсутності мембрани слід очікувати сумарне підвищення рН в об'ємі розчину.

З метою дослідження впливу форми імпульсу на швидкість утворення гіпохлориту натрію запропоновано три основні форми імпульсу, що найпростіше реалізуються (рис.2): прямокутна, трикутна з наростаючим

прямим фронтом струму, трикутна зі спадаючим зворотним фронтом. Швидкість наростання або спадання імпульсу становила 3,88 А/с.

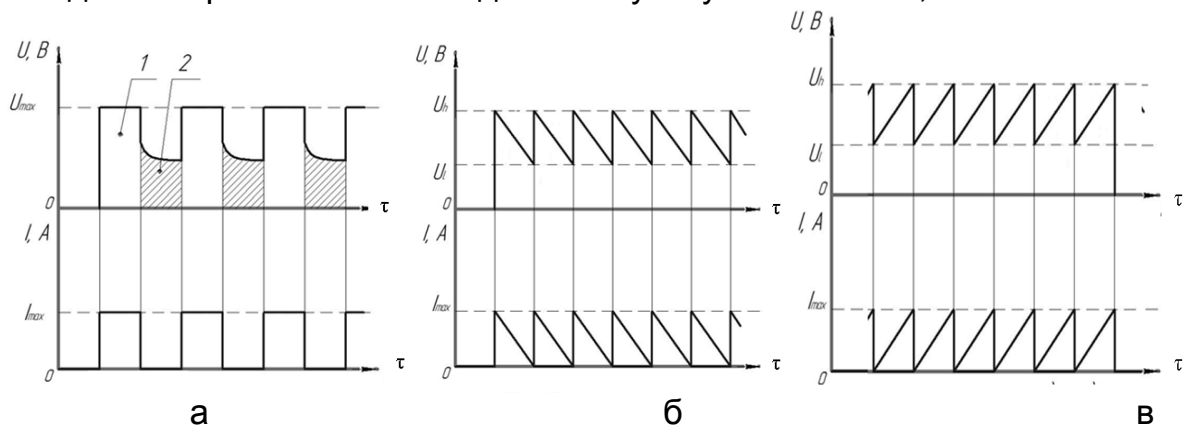


Рис.2. Схематичне зображення імпульсних режимів електролізу:
 а – з імпульсами прямокутної форми та паузами $t_{\text{паузи}} = t_{\text{імпульсу}}$ (1 – імпульс; 2 – пауза); б – з імпульсами трикутної форми зі зворотним фронтом спадання струму без пауз; 3 – з імпульсами трикутної форми з прямим фронтом наростання струму без пауз

З метою вибору частоти імпульсного електролізу для синтезу NaClO проведено серію дослідів при початковому рН 7 розчину. Електроліз здійснили в стаціонарному режимі при сталій густині струму 5 А/дм² та в режимі –прямокутний імпульс–пауза, з тією ж середньою густиною струму, що і в стаціонарному режимі. Попередні досліді показали, що зміна співвідношення тривалостей t_i / t_n мало впливає на хід процесу.

Зміна в часі концентрації гіпохлориту натрію при використанні прямокутних імпульсів наведена на рис.3.

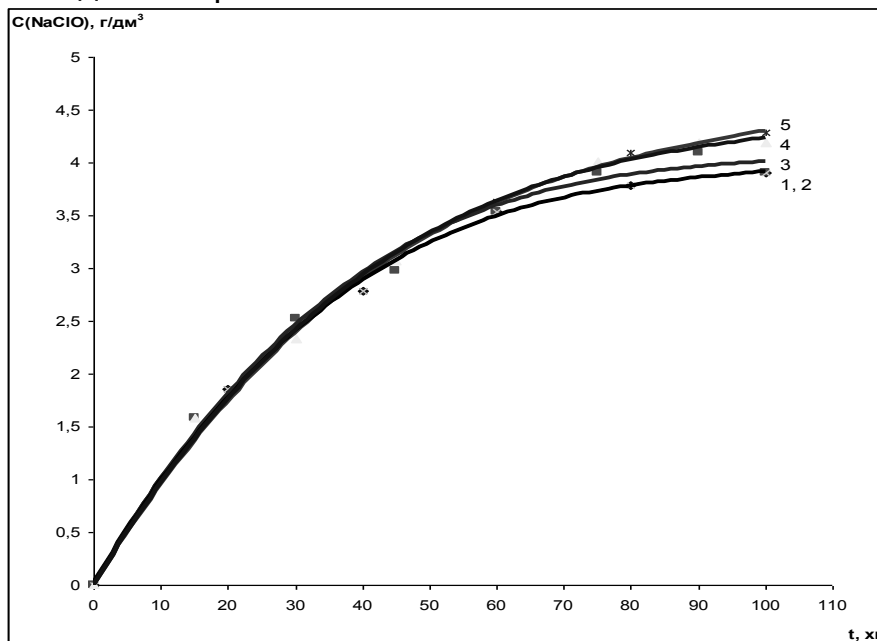


Рис.3. Зміна в часі концентрації гіпохлориту натрію при стаціонарному (1) та імпульсному (2–5) електролізі з прямокутними імпульсами частотою, Гц: 2 – 1; 3 – 8; 4 – 2; 5 – 1,5. Співвідношення t_i / t_n : 1 (2,4,5); 0,2 (3)

Як видно з рис.3, використання імпульсного струму призводить до певного прискорення синтезу гіпохлориту. Найшвидше зростання концентрації гіпохлориту відбувається за частоти імпульсного електролізу 1,5 Гц.

Порівняння кількості реально отриманого гіпохлориту з теоретичними даними табл. 1 (температура електроліту в кінці дослідів становили приблизно 35 °С) підтверджує припущення, що основним механізмом його утворення є розчинення молекулярного хлору. Додатковими причинами дещо меншої концентрації у порівнянні з розрахунками є відновлення гіпохлориту на катоді, а також подальше окиснення його до хлорату на аноді:



В об'ємі розчину також можливі реакції розкладання гіпохлориту, наприклад диспропорціювання:



Тим не менш, постійне надходження в розчин молекулярного хлору наближує концентрацію гіпохлориту до теоретичної величини.

У нейтральному розчині було також випробувано трикутно-імпульсні режими імпульсного електролізу. Порівняння залежності зміни в часі концентрації гіпохлориту натрію при використанні трьох запропонованих режимів імпульсного електролізу показано на рис.4.

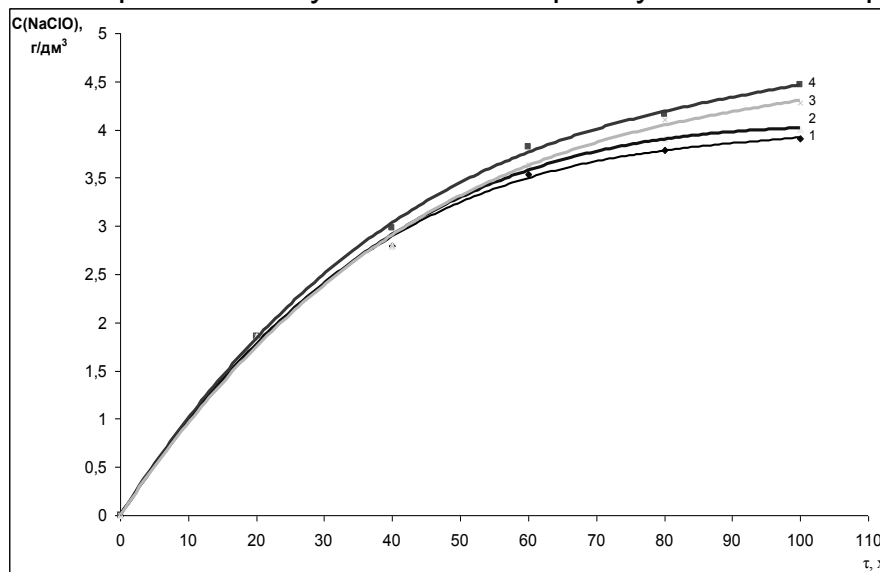


Рис.4. Зміна концентрації NaClO в часі при середній густині струму 5 А/дм²:

1 – стаціонарний режим; 2 – трикутно-імпульсний режим зі зворотнім фронтом спадання струму без пауз; 3 – прямокутно-імпульсний режим з паузами $t_f = t_n$; 4 – трикутно-імпульсний режим з прямим фронтом зростання струму без пауз.

Частота імпульсних режимів електролізу 1,5 Гц

Як видно з рис.4, найбільша інтенсифікація процесу електросинтезу NaClO досягається при використанні трикутно-імпульсного режиму з прямим фронтом зростання струму без пауз. У першому наближенні отриманий результат можна пояснити найінтенсивнішим підключуванням

розчину в процесі електролізу, в цьому випадку рН зростає від 7 до 12. У той самий час при використанні інших режимів електролізу зростання рН відбувається лише до 10 – 11.

Додатково було здійснено порівняння ефективності імпульсних режимів з трикутною формою імпульсу та з наростаючим фронтом струму для діапазону частот 1 – 2 Гц (рис.5). Найкращі результати отримані при частоті 1,5 Гц. Ця оптимальна частота буде використовуватися для подальших досліджень впливу рН розчинів на ефективність процесу електросинтезу гіпохлориту натрію.

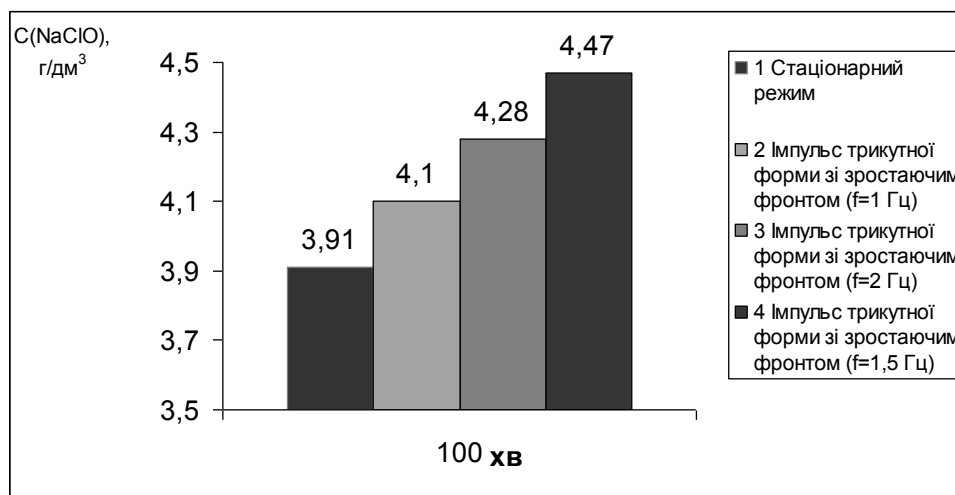

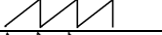
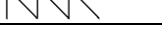


Рис.5. Порівняння ефективності імпульсних режимів з трикутною формою імпульсу та з наростаючим фронтом струму за частотами: 1 – стаціонарний режим; 2 – імпульсний з частотою 1 Гц; 3 – імпульсний з частотою 2 Гц; 4 – імпульсний з частотою 1,5 Гц

Основні технологічні параметри процесу електросинтезу гіпохлориту натрію наведено в табл. 2.

2. Основні технологічні параметри процесу електросинтезу гіпохлориту натрію

Режим електролізу	Частота імпульсного струму, Гц	Початкове рН розчину	Кінцеве рН розчину	Початкове значення температури, °С	Кінцеве значення температури, °С	Напрямок на комірку U, В	Максимальна концентрація гіпохлориту, за 100 хв дослідження г/дм³
Стационарний	-	7,0	9,3	17	28	3,50	3,91
	1,5		10,2			3,20	4,28
			11,8			3,50	4,47
			11,2			3,50	4,01

Отже, як показали експериментальні дослідження, використання імпульсних режимів електролізу дозволяє в певній мірі інтенсифікувати процес електросинтезу гіпохлориту натрію при зменшенні електроспоживання. Крім того, форма імпульсу струму селективно впливає на продуктивність цього процесу при певному початковому значенні рН розчину.

Аналізуючи отримані експериментальні дані застосування електротехнологічних систем очищення води, можна зробити висновок про те, що їх подальше удосконалення доцільно проводити на засадах методології превентивно-профілактичної адаптації.

Висновки

1. Визначено напрям технічного удосконалення систем живлення електролізних процесів очищення води та обґрунтовано основний параметр рН для забезпечення саморегулюючого режиму її живлення.

2. Досліджено вплив частоти імпульсного струму для прямокутно-імпульсних режимів на процес електросинтезу гіпохлориту натрію. Показано, що найбільша інтенсифікація процесу досягається за частоти 1,5 Гц.

3. Виявлено селективний вплив рН розчину на продуктивність процесу електросинтезу гіпохлориту натрію при певній формі імпульсу струму.

4. Показано, що найбільша інтенсифікація процесу (рН=7) досягається при використанні струму з імпульсами трикутної форми з прямим фронтом наростання струму.

5. Враховуючи попередні результати дослідів, перспективним напрямом удосконалення енергоефективних систем живлення електротехнологічних систем очищення води, вважаємо їх розробку на засадах методології превентивно-профілактичної адаптації процесів автоматичної оптимізації вибору параметрів імпульсно-струмових режимів електролізу через головний фактор – форми імпульсу струму, яка використовує за визначаючий параметр рН.

6. У подальшому перспективним напрямом досліджень є визначення впливу параметрів імпульсних режимів електролізу на питомі витрати електроенергії та вивчення інтенсифікації процесу електросинтезу гіпохлориту натрію в умовах відхилення початкового рН від нейтральних значень.

Список літератури

1. Гончаров Ф.І. Способи захисту земельних і водних ресурсів від забруднення техногенного і природного походження: монографія / Ф.І. Гончаров. – К.: Видавничий центр НУБіП України, 2012. – 308 с.
2. Карамбиров Н.А. Сельскохозяйственное водоснабжение / Н.А. Карамбиров. – М.: Колос, 1978. – 444 с.
3. Костин Н.А. Импульсный электролиз / Костин Н.А., Кублановский В.С., Заблудовский В.А. – К.: Наука, 1989. – 168 с.

4. Климинник А.Б. Научные основы экологически чистых электрохимических процессов синтеза органических соединений на переменном токе / А.Б. Климинник, Е.Э. Дегтярева. – Тамбов: ТГТУ, 2008. – 116 с.
5. Кудрявцев С.В. Совершенствование технологических параметров установок получения электролитического гипохлорита натрия для обеззараживания воды / С.В. Кудрявцев. – Новочеркасск: НПИ, 2009. – 34 с.
6. Назарян М.М. Электрокоагуляторы для очистки промышленных стоков / М.М. Назарян, В.Т. Ефимов. – Харьков: Вища шк., 1983. – 144 с.
7. Озеров А.М. Нестационарный электролиз / А.М. Озеров. – Волгоград: Полёт, 1972. – 160 с.
8. Пуганков А.Г. Обеззараживание стоков животноводческих комплексов / А.Г. Пуганков. – М.: Наук. думка, 1986. – 257 с.
9. Якименко Л.М. Электрохимический синтез неорганических соединений / Л.М. Якименко, Г.А. Серышев. – М.: Химия, 1984. – 160 с.

Рассмотрена проблема энергоэффективного питания электротехнологических систем очистки водных растворов на примере производства гипохлорита натрия для обеззараживания воды. Установлены недостатки традиционных систем питания электротехнологических систем для очистки воды и предложены пути повышения эффективности их работы на основе оптимизации выбора параметров импульсно-токовых режимов электролиза с учетом значения рН. Проведены экспериментальные исследования энергоэффективного способа питания систем очистки водных растворов.

Система питания, очистка воды, рН, электролиз, импульсный ток, форма импульса, эффективность импульсных режимов.

The problem of energy efficient power systems electro-cleaning water solutions at the example of the production of sodium hypochlorite to disinfect water. Established shortcomings of traditional power systems electro systems for water treatment and suggested ways to improve their performance on the basis of optimizing the choice of parameters of pulsed-current electrolysis regimes with regard to pH. Experimental study of energy-efficient way of cleaning power of water solutions.

Power system, water treatment, pH, electrolysis, pulsed current, pulse shape, pulse mode efficiency.