

УДК 621.35

*Х. М. ДИАБ, Г. Г. ТУЛЬСКИЙ, Е. Н. МУРАТОВА, А. Г. ТУЛЬСКАЯ***ВЫБОР ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ СТАБИЛИЗАЦИИ ВОДЫ**

Використання електрохімічної обробки технічної і природної води дозволяє стабілізувати склад води для використання в теплообмінному обладнанні, що попереджує утворення накипу, корозії в обладнанні при експлуатації теплообмінних систем. Обґрунтовано вибір матеріалу аноду і рекомендовано склад каталітично активного покриття для електрохімічної стабілізації води. Методом вольтамперометрії досліджена кінетика катодних процесів для модельних розчинів, що вміщують сполуки кальцію і магнію. Електрохімічний процес обробки води доцільно проводити у діапазоні густини струму $0,8 \dots 1,2 \text{ A/m}^2$. Показано, що ефективність електрохімічного методу стабілізації води складає $62 \pm 3 \%$.

Ключові слова: електрохімічна активація води, стабілізація води, солі жорсткості, кінетика катодного процесу, каталітична активність, оксидний кобальтовий рутенієвий титановий анод.

Использование электрохимической обработки технической и природной воды позволяет стабилизировать состав воды для использования в теплообменном оборудовании, что предотвращает образование накипи, коррозии в оборудовании при эксплуатации теплообменных систем. Обосновано выбор материала анода и рекомендован состав каталитически активного анодного покрытия для электрохимической стабилизации воды. Методом вольтамперометрии исследована кинетика катодных процессов для модельных растворов содержащих соединения кальция и магния. Электрохимический процесс обработки воды целесообразно проводить в диапазоне плотностей тока $0,8 \dots 1,2 \text{ A/m}^2$. Показано, что эффективность электрохимического метода стабилизации состава воды составляет $62 \pm 3 \%$.

Ключевые слова: электрохимическая активация воды, стабилизация воды, соли жесткости, кинетика катодного процесса, каталитическая активность, оксидный кобальтовий рутенієвий титановий анод.

Electrochemical treatment of the technical and natural water allows to stabilize the composition of water for applying it in the heat-exchangers, which can prevent the formation of scum and corrosion in the equipment during the exploitation of heat-exchanging systems. The electrochemical method to stabilize the composition of water is based on complex oxidation-reduction reactions, as well as electrochemical activation of water in an electric field. When constant electric current flows through the electrolytic cell for water treatment, combined electrochemical reactions occur on the surface of the cathode and anode. The choice of material for anode and composition of catalitically active coating for electrochemical stabilization of water were justified. The kinetics of cathodic processes were studied for magnesium and calcium – containing solutions. Electrochemical treatment should be performed at the current density about $0,8 \dots 1,2 \text{ A/m}^2$. The effectivity of electrochemical stabilization of water is $62 \pm 3 \%$.

Keywords: water electrochemical activation, water stabilization, hardness salts, the cathode process kinetics, catholytic activity, cobalt oxide cobalt ruthenium titanium anode.

Ведение. Предприятия электроэнергетического комплекса и промышленности потребляют значительное количество природной воды для работы систем теплообмена. Качество воды, поступающей для работы теплообменного оборудования, должна соответствовать определенным требованиям по содержанию растворимых соединения кальция, магния, ионов тяжелых металлов, анионов различной природы, соединений азота, органических веществ. Основными проблемами, возникающими при эксплуатации теплообменных систем, является образование накипи, коррозия и микробиологическое обрастание теплообменного оборудования. Поэтому стабильность воды, при использовании ее в качестве теплоносителя является важным показателем [1 – 6].

Наиболее распространенным методом предупреждения образование накипи является подкисление воды, стабилизирующее карбонатное равновесие обрабатываемой воды. Подкисленная вода становится способной растворять защитные пленки на внутрен-

ней поверхности трубопроводов.

Электрохимические методы стабилизации состава воды не связаны с применением химических реагентов, являются экологически безопасными и позволяют защитить водонагревательное оборудование от образования накипи, коррозии и микробиологического обрастания.

При электрохимической стабилизации воды на электродах протекает ряд совмещенных процессов, не все из которых соответствуют целевому процессу. Значительную роль в управлении протекания совмещенных процессов играет правильный выбор материала электродов. Особенно, правильный выбор материала анода [2, 4, 7].

Исследования, направленные на обоснование выбора материала электродов и установление кинетических параметров процесса стабилизации состава природной воды, которые обеспечат безопасный режим применения такой воды в теплообменниках в качестве теплоносителя, является актуальной научной и при-

кладной задачей.

Методика эксперимента. Модельные растворы для электрохимической стабилизации воды готовили из химических реактивов марки «х.ч.»: $MgSO_4$, $Ca(NO_3)_2$, $CaCl_2$ с использованием дистиллированной воды. Общая жесткость воды составляла, $(мг\text{-}экв)/дм^3$: 5, 10, 20.

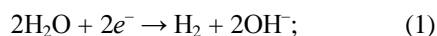
В качестве электролизера использовали традиционную трехэлектродную ячейку. В качестве анода служили оксидный рутениевый титановый анод (ОРТА) и оксидный кобальтовый рутениевый титановый анод (ОКРТА), катод использовали из углеродистой стали марки Ст3, а электродом сравнения – хлор-серебряный электрод в отдельной камере с капилляром Лuggина. Электрохимические измерения проводили при температуре 25 °С.

Для формирования активного слоя каталитически активного покрытия титанового токоподвода был выбран метод термического разложения покровного раствора, содержащего соли соответствующих металлов. Состав каталитически активного покрытия титанового токоподвода, %: Co_3O_4 – 35, RuO_2 – 15, TiO_2 – 50.

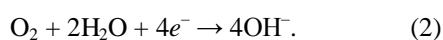
Потенциодинамические исследования осуществляли с помощью импульсного потенциостата ПИ 50-1.1 с программатором ПР-8. Скорость развертки потенциала составляла 50 мВ/с. Результаты измерений фиксировали с помощью аналогово-цифрового преобразователя.

Результаты эксперимента и их обсуждение. В основе электрохимического метода стабилизации воды лежат сложные окислительно-восстановительные реакции, а также электрохимическая активация воды в электрическом поле. При протекании постоянного электрического тока через электролизер для обработки воды происходят совмещенные электрохимические реакции на поверхности катода и анода.

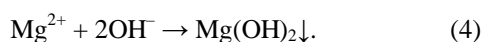
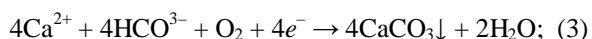
На поверхности катода происходит разложение воды с выделением водорода, при котором происходит подщелачивание прикатодного пространства:



и восстановление растворенного в воде кислорода:



При подщелачивании прикатодного пространства растворенные соли жесткости образуют трудно растворимые соединения и выпадают в осадок на поверхности катода:



В этих условиях на катодных пластинах образуется тонкий пористый слой карбоната кальция и гидроксида магния.

Кинетику катодного процесса исследовали на металлических образцах, изготовленных из Ст. 3 методом вольтамперометрии в модельных растворах содержащих соединения кальция и магния. Потенциодинамические катодные зависимости для модельных растворов солей кальция приведены на рисунке 1 и для модельных растворов солей магния на рисунке 2.

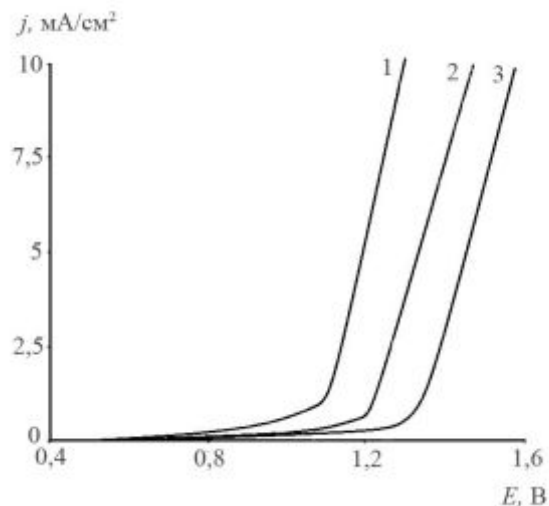


Рис. 1 – Вольтамперные катодные зависимости модельных растворов хлорида кальция для концентраций, $(мг\text{-}экв)/дм^3$: 1 – 20, 2 – 10, 3 – 5.

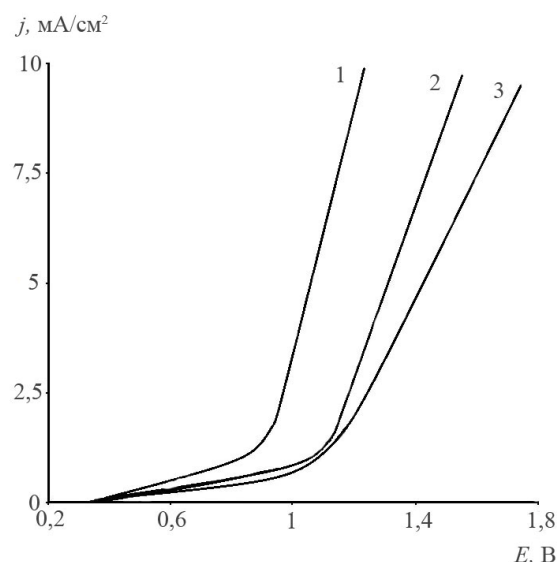


Рис. 2 – Вольтамперные катодные зависимости модельных растворов сульфата магния для концентраций, $(мг\text{-}экв)/дм^3$: 1 – 20, 2 – 10, 3 – 5.

Ход зависимостей в растворах сульфата магния аналогичны ходу вольтамперных зависимостей в растворах хлорида кальция и состоит из двух участков – первого с медленным ростом скорости катодно-

го процесса с увеличением потенциала и второго – с быстрым ростом скорости.

На первом участке реализуется процесс восстановления растворенного в воде кислорода. Низкая скорость процесса объясняется низкой концентрацией растворенного в воде кислорода.

На втором участке достигаются потенциалы второго совмещенного процесса – выделения водорода.

Пузырьки выделяющегося водорода будут экранировать поверхность катода и, соответственно, тормозить процесс образования зародышей трудно растворимых соединений кальция и магния. Что усложнит выпадение солей жесткости на поверхности катода.

Основываясь на полученных результатах предлагается использовать плотность тока $0,8...1,2 \text{ A/m}^2$ в зависимости от содержания солей жесткости в растворе. На катоде происходит восстановление растворенного кислорода с подщелачиваем прикатодного пространства. Что создает условия для смещения равновесия в сторону осаждения плотно прилегающего слоя центров кристаллизации солей жесткости. В этих условиях на поверхности стального катода образуется первичный пористый слой карбоната кальция и гидроксида магния. Через 0,5 часа работы плотность тока увеличивается до рабочей. По мере образования слоя осадка на катоде сопротивление границы катод-электролит постепенно увеличивается и через 2...3 суток превышает исходное значение примерно на 20 % (в зависимости от толщины слоя осадка).

Выделение водорода на катоде способствует образованию в осадке карбоната кальция и гидроксида магния пор. Через поры к поверхности катода будет проникать ток и процесс электролиза не прекратится. Пористый слой карбоната кальция выполняет роль центра образования зародышей и вызывает образование на нем затравочных кристаллов, которые служат основой для возникновения кристаллов во время электролиза. При плотности тока $5...10 \text{ A/m}^2$ кристаллы нарастают на пористом слое осадка. При более высокой плотности тока (до 100 A/m^2), кристаллы отрываются от катода потоком водорода и падают на дно электролизера.

Для реализации анодного процесса электрохимического метода стабилизации воды исследовалось поведение ОРТА и ОКРТА. Наименьший анодный потенциал наблюдается на ОКРТА. Анодные потенциалы ОРТА выше на 40...80 мВ. Полученные результаты объясняются высокой каталитической активностью выбранных оксидов кобальта и рутения, как основы активных покрытий анода в реакциях выделения, как кислорода, так и хлора. При этом ОРТА, благодаря

своему составу, объясняются высокой каталитической активностью только в реакции выделения хлора.

Уже при плотностях тока более 2 A/m^2 как на ОКРТА, так и на ОРТА достигаются потенциалы хлорной реакции. Принимая во внимание, что ОРТА имеет критический потенциал (1,45 В), его нельзя использовать при значительных плотностях тока. Что приведет к частичному разрушению оксиднорутениевой составляющей и к уменьшению срока эксплуатации ОРТА. Введение в состав композиционного оксидного покрытия анода оксидов кобальта существенно снижает рабочий потенциал анода. Критический потенциал RuO_2 в составе ОКРТА не достигается до плотностей тока $3...5 \text{ A/m}^2$.

Проведенный анализ сухого осадка показал, что он состоит (% масс.): CaCO_3 – 87...89; Mg(OH)_2 – 6...9; оксиды железа – 3...5. Эффективность электрохимической стабилизации воды составила $62 \pm 3 \%$.

Выводы.

Анализ вольтамперных зависимостей катодного процесса при электрохимической стабилизации воды двух участков с различной кинетикой:

– на первом участке реализуется процесс восстановления растворенного в воде кислорода. В этих условиях на поверхности стального катода образуется первичный пористый слой карбоната кальция и гидроксида магния;

– на втором участке достигаются потенциалы второго совмещенного процесса – выделения водорода. И происходит дальнейшее осаждение солей жесткости.

Для реализации анодного процесса рекомендован оксидный кобальтово рутениево титановый анод (Co_3O_4 – 35 %, RuO_2 – 15 %, TiO_2 – 50 %).

Список литературы

1. Водоподготовка: справочник / [под ред. С. Е. Беликова]. – М.: Аква-Терм, 2007. – 240 с.
2. Рудковская Е. В. Стабилизационная обработка воды для экологически безопасных систем водопотребления в энергетике / Е. В. Рудковская, Ю. А. Омельчук, Н. Д. Гомеля // Збірник наукових праць Севастопольського національного університету ядерної енергії та промисловості. – 2010. – № 2 (34). – С. 120 – 127.
3. Балабан-Ирменин Ю. В. Закономерности накипеобразования в водогрейном оборудовании систем теплоснабжения (обзор) / [Ю. В. Балабан-Ирменин, А. В. Богловский, Л. Г. Васина, А. М. Рубашов] // Энергосбережение и водоподготовка. – 2004. – № 3. – С. 10 – 16.
4. Aybar Hikmet S. Desalination system using waste heat of power plant. *Desalination*, 2004, No. 166, pp. 167 – 170.
5. Концевой А. Л. Углекислотное равновесие и воднохимический режим охлаждающих систем / А. Л. Концевой, С. А. Концевой // Энергетика и электрификация. – 2004. – № 9. – С. 8 – 10.

6. Нестеренко С. В. Стабилизационная обработка оборотного цикла первичных газовых холодильников ОАО «Донецккокс» очищенными фенольными водами / С. В. Нестеренко, Л. П. Банников, В. В. Корчакова // Ресурсосбережения та енергоефективність інженерної інфраструктури урбанізованих територій та промислових підприємств: II міжнар. наук.-техн. інтернет-конф., 2-27 лют. 2016 р.: матеріали конф. – Х.: ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2016. – С. 20 – 22.
7. Тульский Г. Г. Совершенствование технологии электрохимического синтеза растворов «активного хлора» / Г. Г. Тульский, А. А. Смирнов, А. Ю. Бровин // Вопросы химии и химической технологии. – 2011. – № 4 (2). – С. 236 – 238.

References (transliterated)

1. Belikov S.E. *Vodopodgotovka: spravochnik* [Water Treatment: handbook]. Moscow, Aqua-Therm, 2007, 240 p.
2. Rudkovskaya E. V., Omelchuk Yu. A., Gomelya N. D. Stabilizatsionnaya obrabotka vody dlya ekologicheski bezopasnyh sistem vodopotrebleniya v energetike [Stabilization treatment of water for environmentally safe water consumption in the energy sector]. *Zbiryk naukovuh prac' Sivastopol'skogo nacional'nogo universitetu* [Sevastopol National University of Nuclear Energy and Industry collection of scientific works], 2010, No. 2 (34), pp. 120 – 127.
3. Balaban-Irmenin Yu. V., Boglovskii A. V., Vasina L. G., Rubashov A. M. Zakonomernosti nakipeobrazovaniya v vodogeynom oborudovanii system teplosnabgeniya (obzor) [Patterns of scale formation in water-heating equipment of heat supply systems (review)]. *Energoberegenie i vodopodgotovka* [Energy saving and water treatment], 2004, No. 3, pp. 10 – 16.
4. Aybar Hikmet S. Desalination system using waste heat of power plant. *Desalination*, 2004, No. 166, pp. 167 – 170.
5. Kontsevovoy A. L., Kontsevovoy S. A. Uglekislotoe ravnovesie i vodnohimicheskii regym ohladitel'nyh system [Carbon dioxide equilibrium and water-chemical regime of cooling system]. *Energetika i elektrifikatsiya* [Energy and electrification], 2004, No. 9, pp. 8 – 10.

6. Nesterenko S. V., Bannikov L. P., Korchakova V. V. Stabilizatsionnaya obrabotka oborotnogo tsykla pervivnyh gazovyh holodil'nikov ОАО «Doneckkokс» ochischennymi fenol'nymi vodami [Stabilization treatment of the turnaround cycle of primary gas refrigerators of JSC Donetskcoкс with purified phenolic waters]. *Resursozberennyya ta energoefektyvnist' inzhenernoyi infrastruktury urbanizovanyh teretoriy ta promyslovyh pidpryemstv, Materialy II mizhnarjdnoi naukovy-technichoi internet-konferencii, 2-27 feb. 2016 g., Kharkiv* [Resource Saving and Energy Efficiency in Engineering Infrastructure of Urbanized Territories and Industrial Enterprises, Materials II international scientific and technical conference, 2-27 feb. 2016, Kharkov]. – Kharkov, O. M. Beketov National University of Urban Economy in Kharkiv, 2016, pp. 1 – 3.
7. Tul'sky G. G. Smirmov A. A., Brovin A. Yu. Sovershenstvovanie tehnologii elektrohimicheskogo sinteza rastvorov "aktivnogo hlora" [Perfection of the technology of electrochemical synthesis of solutions "active chlorine"]. *Voprosy himii i himicheskoy tehnologii* [Questions of chemistry and chemical technology], 2011, No. 4 (2), pp. 236 – 238.

Надійшла (received) 04.12.17

Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions

Вибір електродних матеріалів для електрохімічної стабілізації води / Х. М. Діаб, Г. Г. Тульський, О. М. Муратова, А. Г. Тульська // Вісник НТУ «ХПІ». – Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ». – 2017. – № 49 (1270). – С. 34 – 38. – Бібліогр.: 7 назв. – ISSN 2079-0821.

Выбор электродных материалов для электрохимической стабилизации воды / Х. М. Диаб, Г. Г. Тульский, Е. Н. Муратова, А. Г. Тульская // Вісник НТУ «ХПІ». – Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ». – 2017. – № 49 (1270). – С. 34 – 38. – Бібліогр.: 7 назв. – ISSN 2079-0821.

Electrode materials selection for electrochemical water stabilization / H. M. Diab, G. G. Tulska, H. N. Muratova, A. G. Tulska // Bulletin of NTU "KhPI". – Series: Chemistry, Chemical Engineering and Ecology. – Kharkov: NTU "KhPI". – 2017. – No 49 (1270). – P. 34 – 38. – Bibliogr.: 7 names. – ISSN 2079-0821.

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Діаб Хасан Мусса – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», аспірант; тел.: (096) 575-63-65; e-mail: tgg@kpi.kharkov.ua

Диаб Хасан Мусса – Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», аспирант; тел.: (096) 575-63-65; e-mail: tgg@kpi.kharkov.ua

Diab Hassan Moussa – National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", postgraduate student; tel.: (096) 575-63-65; e-mail: tgg@kpi.kharkov.ua

Тульський Геннадій Георгійович – доктор технічних наук, професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», завідувач кафедри Технічної електрохімії; тел.: (096) 575-63-65; e-mail: tgg@kpi.kharkov.ua

Тульский Геннадий Георгиевич – доктор технических наук, профессор, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», заведующий кафедрой Технической электрохимии; тел.: (096) 575-63-65; e-mail: tgg@kpi.kharkov.ua

Tulsky Gennadiy Georgiyovych – Doctor of Technical Sciences, Full Professor, National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”, Head of the Department of Technical electrochemistry; tel.: (096) 575-63-65; e-mail: tgg@kpi.kharkov.ua

Муратова Олена Миколаївна – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», молодший науковий співробітник кафедри Технічної електрохімії; тел.: (066) 056-88-46; e-mail: h_muratova@ukr.net

Муратова Елена Николаевна – Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», младший научный сотрудник кафедры Технической электрохимии; тел.: (066) 056-88-46; e-mail: h_muratova@ukr.net

Muratova Helen Nikolaevna – National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”, Research Assistant at the Department of Technical electrochemistry; tel.: (066) 056-88-46; e-mail: h_muratova@ukr.net

Тульська Альона Геннадіївна – кандидат технічних наук, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», старший викладач кафедри технології переробки нафти, газу та твердого палива, тел.: (050) 923-43-84; e-mail: fuel.khpi@gmail.com

Тульская Алёна Геннадьевна – кандидат технических наук, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», старший преподаватель кафедры технологи переработки нефти, газа и твердого топлива тел.: (050) 923-43-84; e-mail: fuel.khpi@gmail.com

Tulskaya Alena Gennadiivna – Candidate of science (Ph. D.) National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”, senior lecturer at department of oil, gas and solid fuel processing and refining, tel.: (050) 923-43-84; e-mail: fuel.khpi@gmail.com