

ПОЛУЧЕНИЕ ГИПОХЛОРИТА НАТРИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ ПУТЕМ ИЗ ПОВАРЕННОЙ СОЛИ И ЕГО ОБЕЗЗАРАЖИВАЮЩИЙ ЭФФЕКТ

Винокурова Я.Э., Топоркова П.А.

¹г. Новочеркасск, МБОУ «СОШ № 1», 11 «А» класс

²г. Новочеркасск, МБОУ «СОШ № 1», 11 «В» класс

Научные руководители: Дубовская Л.Б., г. Новочеркасск, социальный педагог, МБОУ «СОШ № 1»,

Пчельников И.В., к.т.н., ст. преподаватель, ФГБОУ ВО «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М.И. Платова»

Данная статья является сокращением основной работы. С дополнительными приложениями можно ознакомиться на сайте II Международного конкурса научно-исследовательских и творческих работ учащихся «Старт в науке» по ссылке: <https://www.school-science.ru/2017/13/27577>

Иллюзии по поводу чистоты питьевой воды рухнули в тот день, когда был изобретен микроскоп. С тех пор минуло более трехсот лет, однако, как это ни прискорбно, вода продолжает давать жизнь не только человеку, но и многим микроорганизмам, подчас представляющим громадную опасность. Казалось бы, что может быть проще и привычнее: мы открываем кран, наполняем стакан и пьем.

А между тем в мире есть места, где подобная последовательность действий сопряжена со смертельным риском. Вот почему качественная вода является одним из важнейших стратегических ресурсов, наряду с нефтью и цветными металлами, а наличие современной системы водоснабжения и канализации определяет не только экономический, но и политический статус государства.

Пренебрежение санитарными нормами обходится человечеству слишком дорого. Ежегодно миллионы людей в мире умирают от недоброкачественной воды. Конечно, в первую очередь это касается стран Азии, Африки и Латинской Америки, но справедливости ради надо заметить, что и в нашем Отечестве не все в этом смысле благополучно. Статистика неумолима: 7% проб питьевой воды в нашей стране не соответствуют гигиеническим нормам. В Ростовской области этот показатель несколько ниже, а вот в Южном Федеральном округе он равняется 9%.

То есть почти каждая десятая проба дает неутешительный результат. За последние пять лет в два раза чаще в пробах воды стали находить возбудителей опасных инфекционных заболеваний [12].

Обеззараживание природных и сточных вод хлорированием

Преимущества хлорирования как основного метода обеззараживания природных и сточных вод

От неминуемого заражения нас может защитить только дезинфекция питьевой воды. Когда мы открываем кран, нас неизменно раздражает запах хлора, но не следует забывать, что именно хлор избавляет нас от возможности заболеть брюшным тифом, вирусным гепатитом и массой других болезней, передающихся через воду.

Существует ряд методов обеззараживания воды. Среди них:

- физические (кипячение, ультрафиолетовое излучение, ультразвук);
- химические (хлор, озон, перманганат, гипохлорит);
- комбинированные (физические + химические)/

Несмотря ни на что именно хлорирование продолжает оставаться самым распространенным способом обеззараживания воды в мире. Этот процесс в экономически развитых странах происходит с применением жидкого хлора. В странах слаборазвитых продолжают использовать хлорную известь.

У хлорирования имеется ряд очевидных преимуществ.

Во-первых, эффективность: под воздействием хлора гибнут и бактерии, вирусы, и опасные паразиты.

Во-вторых, экономичность: обработка воды озоном или ультрафиолетовыми лучами поднимает себестоимость одного кубометра во много раз. К тому же хлор устраняет неприятные запахи и привкусы,

а также дает эффект обесцвечивания. Важным преимуществом является то, что вода, обработанная хлором, остается обеззараженной достаточно длительное время. Содержащийся в воде хлор консервирует воду и защищает ее от повторного заражения во время транспортировки потребителю. В условиях достаточно серьезной изношенности наших водопроводных сетей это качество просто необходимо.

Ряд преимуществ хлорсодержащих реагентов очевиден, хотя токсичность хлора известна своею печальной славой со времен первой мировой войны: даже самые малые его концентрации в воздухе вызывают у людей аллергические реакции. Затраты на обеспечение мер безопасности при использовании жидкого хлора многократно превышают затраты на само хлорирование воды.

Это обусловлено:

– радиусом опасной зоны вокруг очистных сооружений, который во много раз превышает площадь сооружений для хранения жидкого хлора;

– хлор может стать объектом для использования его в террористических целях. Это может привести к непоправимой трагедии.

Необходимо признать, что время жидкого хлора постепенно уходит и его альтернативой является менее токсичный, простой в эксплуатации реагент, содержащий хлор – гипохлорит натрия.

Озонирование можно отнести к эффективным методам обеззараживания воды, однако, налицо целый ряд побочных эффектов, которые необходимо учитывать при этом способе очистки [4, 10]. В озонированной воде в результате реакции озона с органическими веществами образуются альдегиды (формальдегид, ацетальдегид, глиоксаль, метилглиоксаль), кетоны, карбоновые кислоты и другие гидроксированные алифатические и ароматические соединения. Данные вещества обладают канцерогенной активностью и представляют опасность для здоровья людей. Альдегиды, являются высокобиоразлагаемыми веществами и способствуют биологическому обрастанию трубопроводов. Это приводит ко вторичному бактериальному загрязнению воды [4,7,10]. Озон, является взрывоопасным токсичным газом, оказывает отравляющее действие на организм человека, вызывает раздражение слизистых оболочек глаз и поражает органы дыхания [4,7].

Необходимо признать, что время жидкого хлора постепенно уходит и его альтернативой является менее токсичный, простой в эксплуатации реагент, содержащий хлор – гипохлорит натрия. Этот реагент может быть альтернативой озонированию.

Современные сведения о получении электрохимического гипохлорита натрия

Гипохлорит натрия получают, пропускавая электрический ток через раствор обычной поваренной соли. История применения гипохлорита натрия в мире насчитывает более 100 лет. За это время многократно подтвердилась высокая технологическая надежность и безопасность реагента, эксплуатационная безопасность и бактерицидная эффективность. К другим достоинствам следует отнести и возможность его получения на месте потребления, и относительную дешевизну исходного сырья.

Установки для получения гипохлорита натрия вырабатывают реагент в нетоксичной для человека водорастворимой форме именно в том количестве, которое необходимо в данное время. Последнее обстоятельство снимает необходимость организации складских помещений для хранения хлорсодержащих веществ.

На гипохлоритные технологии обеззараживания уже перешли крупнейшие в России водопроводные станции в Москве и Санкт-Петербурге. В Северной столице этот процесс идет с 2003 г. Новая технология освоена на 7 водопроводных станциях из девяти. На Главной и Волховской станциях, суммарная производительность которых составляет 800 тысяч кубометров в сутки, а также на пяти пригородных станциях, которые производят в сутки около двухсот тысяч кубометров воды. В 2006 г. на использование гипохлорита натрия собственного производства перешла Южная водопроводная станция, а в 2007 г. – Северная водопроводная станция. К 2009 г. водоканал Санкт-Петербурга полностью отказался от использования высокотоксичного жидкого хлора. Основной задачей при получении гипохлорита натрия является создание таких условий, при которых равновесная концентрация гипохлорит-ионов наступала бы как можно позднее.

Этим условиям будут благоприятствовать все факторы, облегчающие разряд ионов ClO^- :

- концентрация раствора хлорида натрия;
- температурный режим;
- анодная плотность тока;
- характер движения электролита;
- способ расположения электродов.

Для электролиза рекомендуют использовать нейтральные растворы поваренной соли ($\text{pH} = 7,5 - 7,8$) при температуре более низкой температуре в интервале 15–25 °С и ограничивать концентрации получаемого гипохлорита натрия для снижения ско-

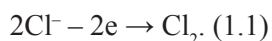
рости его превращения в хлорат химическим путем.

Большой интерес представляет производство раствора низкоконцентрированного электрохимического гипохлорита натрия с содержанием активной части около 6 г/л на месте его потребления электролизом слабоконцентрированных растворов поваренной соли, морской воды или природных минерализованных хлоридных вод [6, 7, 11]. Данный метод является наиболее безопасным и экономически эффективным.

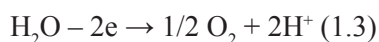
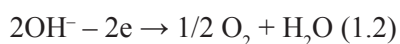
Суммарная стоимость получения раствора электрохимического гипохлорита натрия складывается из затрат на поваренную соль и электрическую энергию. При этом для получения 1 кг активного хлора современные зарубежные электролизные установки потребляют в среднем 4–5 кг поваренной соли и 4–5 кВт·ч электроэнергии [9].

Наибольшая устойчивость растворов гипохлорита натрия отмечена при значении $pH > 11$. В связи с этим, растворы гипохлорита натрия, получаемые электролизом нейтральных растворов хлоридов, предлагают стабилизировать гидрокарбонатом или гидроксидом натрия. Единственным побочным продуктом электрохимического получения раствора гипохлорита натрия является газообразный водород, который обычно разбавляют воздухом до взрывобезопасной концентрации (1% объема) и отводят в атмосферу [7].

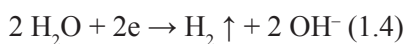
При электролизе водных растворов поваренной соли на аноде происходит окисление хлорид-ионов с образованием хлора:



Одновременно на аноде протекает процесс разряда ионов OH^- или молекул воды:



На катоде происходит разряд молекул воды с выделением газообразного водорода:



Ионы OH^- , образованные в результате реакции (1.4), остаются в растворе и создают щелочную среду. Вследствие перемешивания выделяющийся на аноде хлор растворяется в электролите и подвергается гидролизу по реакции:



В зависимости от условий электролиза, в частности, концентрации $NaCl$, плотности тока и условий перемешивания электролита, гидролиз хлора по реакции (1.5) может происходить преимущественно в диффузи-

онном слое, либо одновременно и в глубине раствора [6,7]. Далее соляная и хлорноватистая кислоты взаимодействуют с полученной на катоде щелочью с образованием раствора гипохлорита натрия:

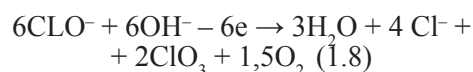


Суммарно процесс может быть выражен в виде следующего уравнения:

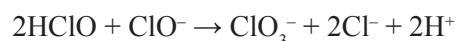


С увеличением содержания в электролите гипохлорита натрия все большее значение приобретает электрохимическое и химическое окисление его до хлората, а также химическое разложение гипохлорита с выделением кислорода.

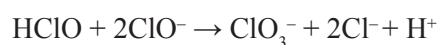
Электрохимическое окисление гипохлорита до хлората на аноде протекает по уравнению:



Одновременно в электролите происходит образование хлоратов химическим путем:



или



Данные процессы в электролите нежелательны, так как снижают выход по току гипохлорита натрия и загрязняют получаемый раствор хлоратом натрия. Кроме того, взаимная диффузия, конвекция и миграция электродных продуктов приводит к другим побочным химическим процессам в межэлектродном пространстве [10].

Основные этапы исследовательской работы

Свою работу мы строили в соответствии с поставленными целями, задачами, и планом, разработанным координаторами проекта, с учетом возможных рисков. Для нас очень важно было изучение современных технологий и методов по обеззараживанию воды для хозяйственно-бытовых нужд, а также выявление рационального способа по обеззараживанию воды реагентами окислителями.

Поскольку проект носит временной характер, мы разбили его на несколько этапов.

Этапы планируемой работы

Этап I

1. Знакомство с научной литературой.
2. Обсуждение возможных вариантов исследования (сентябрь– октябрь, 2015 г.).

Этап II

Обсуждение возможных рисков и планирование деятельности:

1. Экскурсия в лабораторию кафедры «Водоподготовки» (ЮРГТУ).

2. Экскурсия на предприятие «ЭКО-ФЕС» (ноябрь–декабрь, 2015 г.).

Этап III

1. Изучение правил техники безопасности в стационарной лаборатории.

2. Освоение методик по определению активного хлора при получении гипохлорита натрия (январь–февраль, 2016 г.).

Этап IV

Получение гипохлорита натрия из солевого раствора (3% NaCl) при разной плотности тока на модельном электролизере непроточного типа (март–апрель, 2016 г.).

Этап V

Исследование полученных концентраций исследуемого реагента при изменении различных параметров (сентябрь–октябрь, 2016 г.).

Влияние исследуемых параметров на концентрацию активного хлора, полученного в ходе эксперимента

Модельная установка

Мы не получали гипохлорит натрия промышленным способом, но модельная установка, которую мы использовали, выглядела достаточно просто:

- стеклянная банка;
- 400 мл 3% поваренной соли;
- подключение электрического тока заданной плотности;
- учет времени в ходе эксперимента.

Однако, при этом мы всегда помнили, что электроды, которыми нам посчастливилось пользоваться, необычайно дороги и любезно предоставлены научными консультантами кафедры «Водное хозяйство и инженерные сети и защита окружающей среды», ЮРГТУ (НПИ).

С помощью модельного электролизера непроточного типа мы получали гипохлорит натрия и изучали влияние плотности тока на концентрацию получаемого раствора. Результаты, полученные нами в ходе работы, не всегда оправдывали наши ожидания. Многие опыты из-за отсутствия навыков нам приходилось выполнять не один раз. Однако своевременно сделанные выводы уже сегодня позволяют нам подвести первые итоги в нашей работе:

- изучена научная литература по проблемам обеззараживания воды для хозяйственно-бытовых нужд;

– познакомились с технологической цепочкой производства гипохлорита натрия в условиях предприятия;

– освоили методики по получению гипохлорита натрия в условиях лаборатории;

– получили результат зависимости концентрации гипохлорита натрия от времени и плотности тока, подаваемого на электролизер.

Описание эксперимента и полученный результат

Для получения гипохлорита натрия использовали трехпроцентный раствор поваренной соли объемом 400мл, модель электролизера непроточного типа. Во время эксперимента плотность тока была величиной переменной. Нам важно было исследовать изменение концентрации активного хлора при изменении параметров времени и плотности тока. В своих расчетах мы использовали стандартные методики, которые представлены в приложениях [1–5].

В коническую колбу отбирали пробу гипохлорита объемом 1–2 мл и добавляли 10–15 мл дистиллированной воды, затем приливали 5–10 мл раствора соляной кислоты и, перемешивая пробу, добавляли 0,5 г йодистого калия. Выделившийся йод титровали 0,01N раствором тиосульфата натрия до получения светло-желтой окраски. После этого прибавляли около 1 мл раствора крахмала и титровали до исчезновения синего окрашивания.

Расчет концентрации активного (эквивалентного) хлора (x , г/л) определяли по формуле:

$$x = \frac{V_1 N_1 \times 35,45}{V_2}, (1)$$

где V_1 – объем раствора тиосульфата натрия, пошедшего на титрование, мл;

$N_1 = 0,01N$ – нормальность раствора $Na_2S_2O_3$;

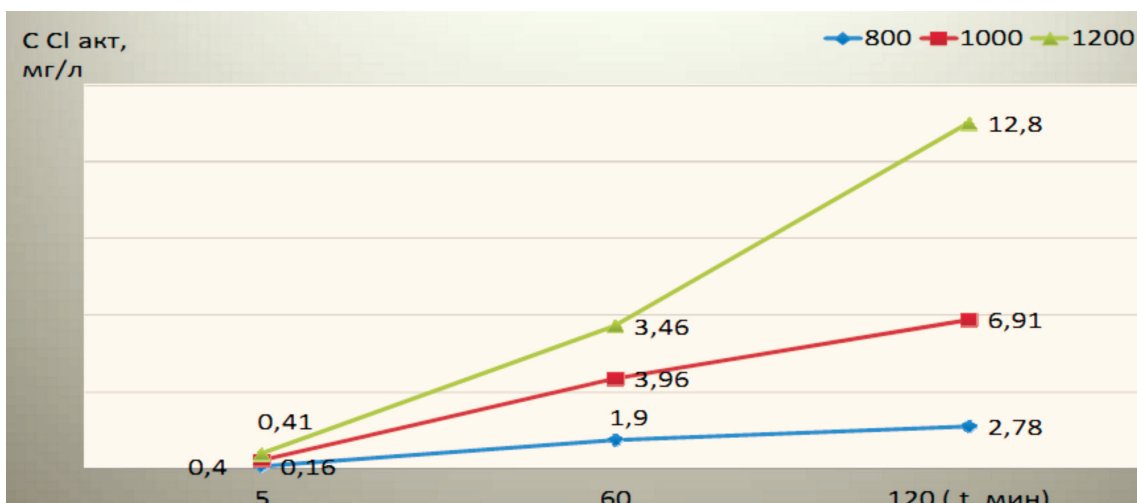
$V_2 = 2$ мл – объем пробы, мл.

Результаты, полученные в ходе работы представлены в таблицах 1–3.

Таблица № 1

Концентрация гипохлорита натрия от плотности тока, плотность тока 800 А/м²

№	t, мин	pH	V ₁ (мл)	C _{АХ} (г/л)	u(в)
1	5	9,339	0,8	0,14	4,17
2	60	9,690	0,9	0,16	4,15
3	120	8,870	8,9	1,58	5



Зависимость концентрации гипохлорита натрия от плотности тока и времени

Таблица № 2
Концентрация гипохлорита натрия от плотности тока, плотность тока 1000 А/м²

№	t	pH	V ₁ (мл)	C _{АХ} (г/л)	u(в)
1	5	8,661	2,0	0,40	4,87
2	60	9,117	2,3	3,96	4,79
3	120	8,894	3,63	6,91	5,0

Таблица № 3
Концентрация гипохлорита натрия от плотности тока, плотность тока 1200 А/м²

№	t	pH	V ₁ (мл)	C _{АХ} (г/л)	u(в)
1	5	8,661	2,3	0,41	0,98
2	60	9,117	2,0	3,46	0,90
3	120	8,894	3,63	12,8	0,49

Ниже представлена зависимость концентрации гипохлорита натрия от плотности тока и времени. Как видно из графика, концентрация активного хлора увеличивается с течением времени и с увеличением плотности тока. Максимальное значение величина активного хлора принимает при плотности тока 1200 А/м²

Наш проект носит длительный характер. Выполненный объем работы представляет лишь часть намеченных исследований. В текущем учебном году мы намерены ее продолжить, направив свои усилия на определение необходимой дозы обеззараживающего реагента

(гипохлорита натрия), соответствующего санитарно-гигиеническим нормам водопотребления.

Выводы

Общая тенденция замены жидкого хлора гипохлоритом натрия привела к повышению конкурентоспособности существующих разработок. Свой вклад в решение этой проблемы внесли и ученые Новочеркасска.

Мы, участники экологической программы, познакомились с конкурентно-способной технологией по производству этого реагента. Она разработана в НИИ «ЭКОФЕС» и с 1990 года успешно реализуется на более 200 объектах РФ.

Получаемый на установках «Хлорэфс» электролитический гипохлорит натрия успешно применяется для обеззараживания питьевых, технических и сточных вод, при обработке воды в системах оборотного водоснабжения, воды плавательных бассейнов, в технологических процессах в качестве отбеливающего реагента, а также для дезинфекционной обработки медицинских, коммунальных и других объектов.

Список литературы

1. Абрамов В.М., Медриш Г.Л., Писков М.В. Обеззараживание воды на предприятиях водопроводно-канализационного хозяйства // Водоснабжение и сан. техника. – 1999. – № 6. – С. 12–13.
2. Савлук О.С., Потапченко Н.Г., Косинова В.Н. Обеззараживания питьевой воды // Химия и технология воды. – 1998. – Т. 20. – № 1. – С. 99–111.
3. Слипченко А.В., Кульский Л.А., Мацкевич Е.С. Современное состояние методов окисления примесей воды и перспективы хлорирования // Химия и технология воды. – 1990. – Т. 12. – №4. – С. 326–349.

4. Гончарук В.В., Потапченко Н.Г. Современное состояние проблемы обеззараживания воды // Химия и технология воды. – 1998. – Т. 20. – № 2. – С. 190–217.
5. Кожевников А.Б., Петросян О.П. Оптимизация процесса обеззараживания питьевой воды // Технологии очистки воды «Техновод-2004»: мат. Междунар. научн.-практ. конф., посвященной 100-летию ЮРГТУ (НПИ); 5–8 окт. 2004 г. г. Новочеркасск / Юж.-Рос. гос. техн. ун-т. (НПИ). – Новочеркасск : ООО НПО «Темп», 2004. – С. 126–131.
6. СанПиН 2.1.4.1074-01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы. – М. : Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2002. – 103 с.
7. Обеззараживание при подготовке питьевой воды из поверхностных источников / С.В. Костюченко, С.В. Волков, А.В. Якименко, В.Т. Мазаев, С.Ю. Шишов // Водоснабжение и сан. техника. – 2000. – № 2. – С. 9–12.
8. Алексеева Л.П., Драгинский В.Л. Озонирование в технологии очистки природных вод // Водоснабжение и сан. техника. – 2007. – № 4. – С. 25–30.
9. Кинебас А.К. Внедрение обеззараживания воды гипохлоритом натрия и ультрафиолетовым облучением в системах водоснабжения и водоотведения Санкт-Петербурга // Водоснабжение и сан. техника. – 2005. – № 12-1. – С. 16–20.
10. Фесенко Л.Н., Цыва А.Н. Опыт и перспективы обеззараживания воды гипохлоритом натрия на водных объектах Южного Федерального округа // Технологии очистки воды «Техновод-2006»: мат. III Междунар. научн.-практ. конф., посвященной 10-летию промышленного производства и использования оксихлоридного коагулянта «ОХА» в России; 2 – 5 окт. 2006 г., г. Кисловодск / Юж.-Рос. гос. техн. ун-т. (НПИ). – Новочеркасск : ООО НПО «Темп», 2006. – С. 24–29.
11. Фесенко Л.Н., Игнатенко С.И., Кудрявцев С.В. Методические рекомендации по расчету и проектированию электролизных установок «Хлорэфс» для получения низкоконцентрированного раствора гипохлорита натрия. – Новочеркасск.
12. Проблема качества воды в водных объектах Ростовской области и пути ее решения [Электронный ресурс]. – Режим доступа: www.donland.ru/Default.aspx?pageid=78191.