

ISSN 2072-2710  
2015/6 (90)

Производственно-технический  
и научно-практический журнал



**ВОДОЧИСТКА**  
**ВОДОПОДГОТОВКА**  
**ВОДОСНАБЖЕНИЕ**





# К ОЦЕНКЕ СПОСОБА ЭЛЕКТРОЛИЗА С ПОВЫШЕННЫМ КОЭФФИЦИЕНТОМ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СОЛИ

Фесенко Л.Н.<sup>1</sup>  
д-р техн. наук,  
проф.

Игнатенко С.И.<sup>2</sup>  
канд. техн. наук,  
зам. директора  
по научной работе

Пчельников И.В.<sup>2</sup>  
инженер-технолог

Бессарабов С.Ю.<sup>1</sup>  
магистр

<sup>1</sup> - Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова, г. Новочеркасск  
<sup>2</sup> - ООО НПП «ЭКОФЕС», г. Новочеркасск

Рассмотрен запатентованный способ электролиза пищевой поваренной соли для производства низкоконцентрированного гипохлорита натрия с заявленным автором повышенным выходом активного хлора по току и высоким процентом разложения соли в сравнении с классическим способом электролиза 3%-ного раствора поваренной соли. Определены основные характеристики процесса, предложен перспективный способ электролиза с использованием морской воды в качестве разбавителя концентрированного солевого раствора.

**Ключевые слова:** низкоконцентрированный гипохлорит натрия, электролиз, 10%-ый и 3%-ный растворы поваренной пищевой соли, морская вода.

Низкоконцентрированный гипохлорит натрия (ГХН), применяемый для обеззараживания питьевых и сточных вод, может быть получен электролизом искусственно приготовленных растворов поваренной соли или природных минеральных хлоридных вод в бездиафрагменных электролизерах [1, 2]. В случае применения искусственного электролита основные затраты на получение ГХН складываются из стоимостей электроэнергии, поваренной соли и воды [4, 5].

Опыт эксплуатации электролизных установок «Хлорэкс», производимых в ООО НПП «ЭКОФЕС», на объектах ЖКХ показывает, что затраты на соль составляют 30-40% себестоимости произведенного килограмма активного хлора в растворе ГХН. Для снижения расхода соли электролиз следует проводить с максимально высокой степенью её использования (конверсии), чем как это принято в действующих технологиях (не более 40-45%). Кроме того, это позволит уменьшить количество соли вносимой в воду вместе с ГХН в технологиях обеззараживания воды [4].

Известен ряд приемов, направленных для решения этой задачи [6-10], в числе которых: многократная циркуляция солевого раствора; донасыщение электролита свежими порциями

солевого раствора, либо многократное использование электролита в результате проведения электролиза в несколько стадий. Определенный интерес представляет способ, предложенный НПК «Эколог» в патенте №97116364/25 [10] и заявленные в нем возможности.

Согласно формуле изобретения указанного патента «...способ проведения электролиза водного раствора соли, включающий стадию электролиза исходного солевого раствора и последующий электролиз полученного на предыдущей стадии раствора, содержащего продукты электролиза, отличающийся тем, что осуществляют последующий электролиз полученного на предыдущей стадии раствора при разбавлении его водой при объемном соотношении раствора и воды 1:(0,15-2)....».

Автор патента [10] утверждает, что в случае проведения электролиза по предлагаемому им способу удастся достигнуть конверсии исходной соли до 60%, а количество образующегося при этом  $NaClO$  в 6 раз выше, чем в технологиях без разбавления водой при затратах электроэнергии 6,0-6,5 кВт·ч на кг активного хлора. Согласно описанию, предлагаемый способ может быть реализован в бездиафрагменных электролизерах как циклического, так и непрерывного действия.

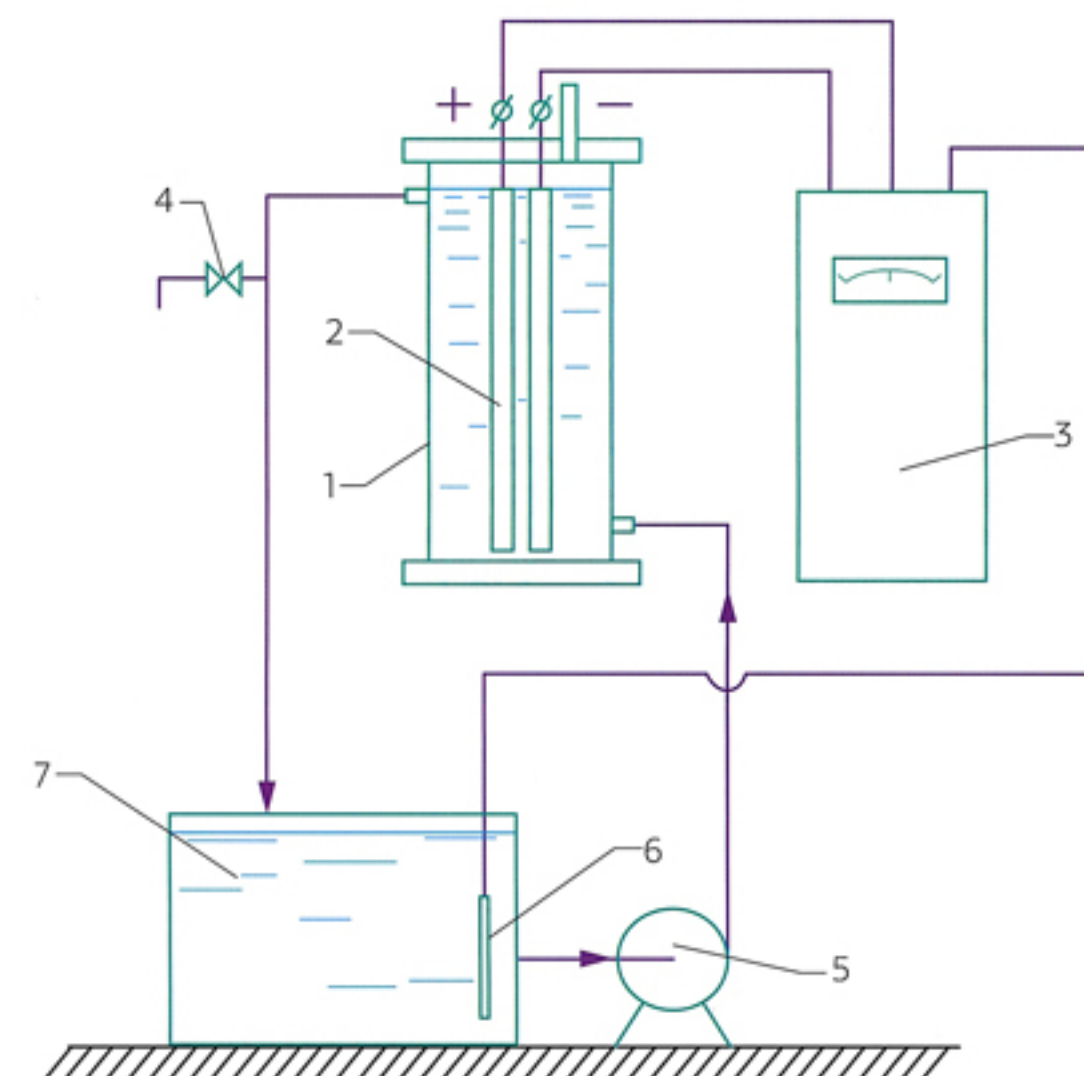


Рисунок 1

Схема экспериментальной установки:

1 – электролизная ячейка; 2 – электроды; 3 – блок питания; 4 – пробиротборник; 5 – циркуляционный насос; 6 – датчик температуры; 7 – промежуточная емкость.

Экспериментальную проверку предложенного в патенте способа проводили в соответствии с приведенными в изобретении примерами. Для чего в качестве электролита использовали 10%-ный раствор  $NaCl$  первого сорта (10 г  $NaCl$  на 100 мл воды) производства ГПО «Артемсоль», приготовленный на водопроводной воде. К раствору ГХН, полученному на первой стадии электролиза исходного 10%-ного раствора, добавляли водопроводную воду температурой  $20^{\circ}C \pm 1^{\circ}$  в объемном соотношении раствора и воды 1:1. Разбавленный таким образом раствор направляли на вторую стадию электролиза. Аналогичным способом проводили третью и четвертую стадии электролиза. Объем исходного 10%-ного раствора составлял 100 мл, конечного – 1600 мл. Раствор получаемого ГХН разбавляли каждый раз по достижении в нем концентрации активного хлора  $\sim 8$  г/л.

Параллельно проводили эксперименты, в которых электролитом служил 3%-ный раствор  $NaCl$  (10 г  $NaCl$  на 330 мл воды). Электролиз проходил в циркуляционном режиме без разбавления, объем электролита составлял 330 мл. Эксперимент завершали по прекращению роста концентрации активного хлора в растворе.

Исследования проводили при постоянном токе плотностью  $1000 \text{ A/m}^2$  в бездиафрагменных электролизерах циркуляционного типа (рис. 1) с начальной температурой раствора  $20^{\circ}C \pm 1^{\circ}$ . При электролизе измеряли напряжение на электролитической ячейке и концентрацию активного хлора в ГХН по методике [16]. В качестве электродов использовали окисно-рутениево-титановые аноды ОРТА. Источником постоянного тока служил инверторный блок питания марки GW INSTEK 3610. В обоих способах электролиза использовали поваренную соль, навеской по 10 г.



Результаты эксперимента для двух сравниваемых способов приведены на рисунке 2 а, б в виде кривых изменения концентрации активного хлора во времени электролиза, из которых следует, что характер кривых различен. В способе с разбавлением при каждом добавлении в ГХН воды на 30-, 60-, 120- и 270-ой минутах электролиза (рис. 2 а) происходило скачкообразное изменение концентрации активного хлора. После первого разбавления (на 30-ой минуте электролиза) наблюдали ожидаемое снижение концентрации активного хлора с 8 до 4 г/л. При последующем разбавлении на 60-ой минуте прирост концентрации хлора уже становился меньше, кривая выполаживалась, а время работы электролизера увеличивалось. После 120 минут электролиза еще удалось достичь концентрации ГХН 6 г/л. При дальнейшем разбавлении (на 270

минуте электролиза) прироста концентрации до желаемых 8 г/л не наблюдалось (максимальное значение 6 г/л), а последующее разбавление (с 6 до 3 г/л) и электролиз разбавленного ГХН уже не обеспечивал прироста активного хлора (рис. 2 а, 270 минут и далее).

В эксперименте без разбавления электролита (рис. 2 б) кривая имеет традиционный вид [5] с плавным увеличением концентрации активного хлора при неизменном объеме раствора гипохлорита (330 мл). Скорость прироста активного хлора меньше, чем в методе с разбавлением, но и начальная концентрация хлоридов в исходном растворе в 3,3 раза меньше (18,19 против 60,65 г/л  $Cl^-$ ). Максимально достигнутая концентрация – 14,9 г/л по активному хлору была получена спустя 360 минут электролиза.

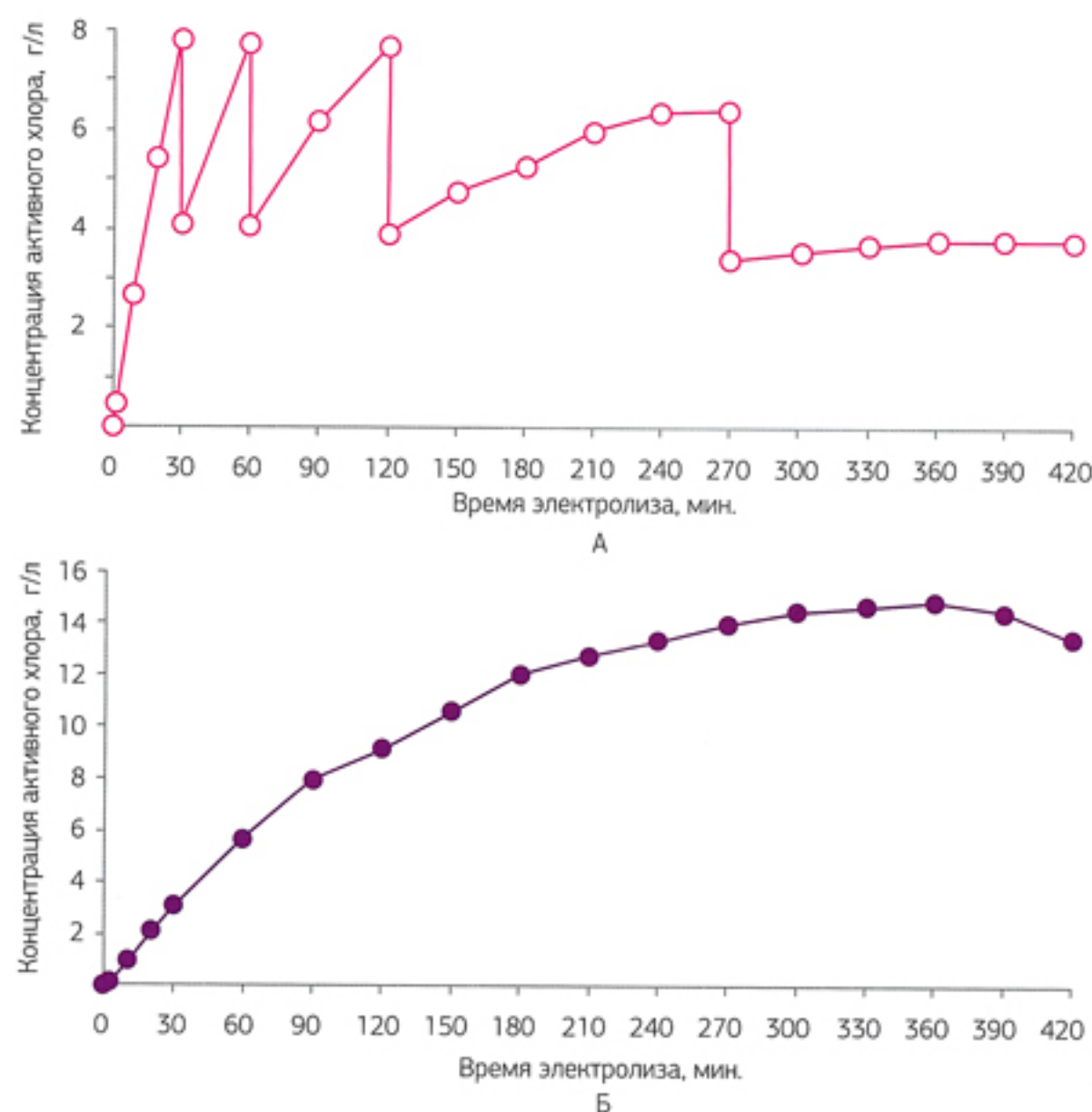


Рисунок 2  
Зависимость концентрации активного хлора от продолжительности электролиза растворов поваренной соли с разбавлением водой (А) и без разбавления (Б).

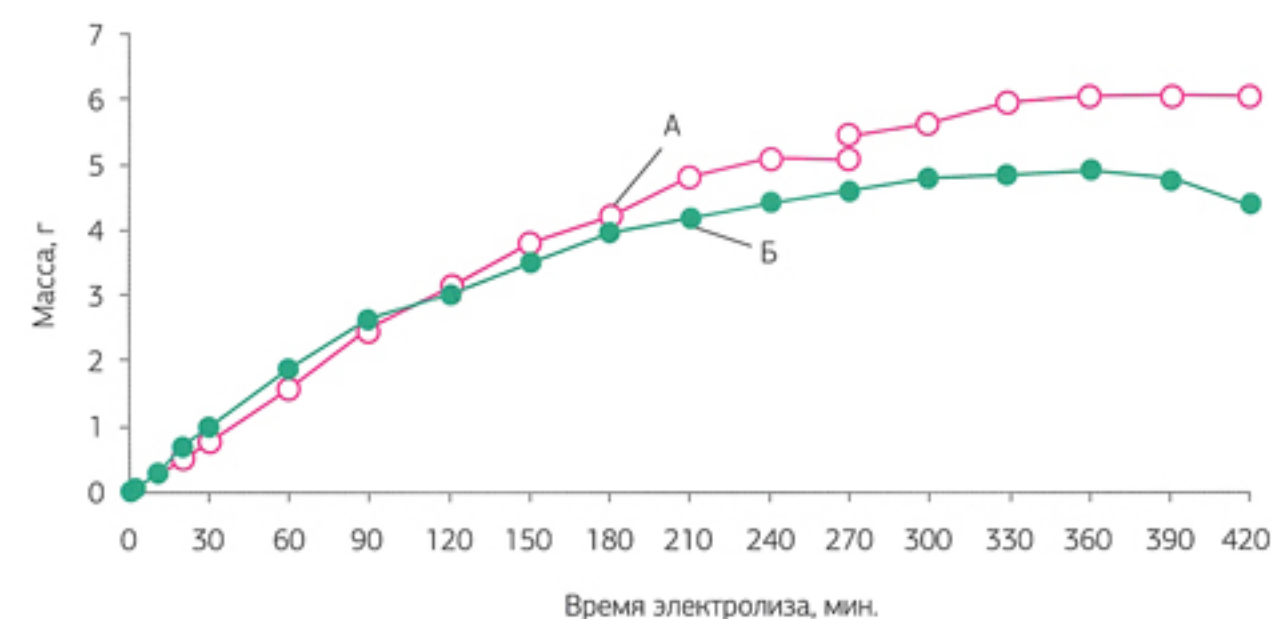


Рисунок 3  
Изменение массы активного хлора при электролизе растворов поваренной соли с разбавлением водой (А) и без разбавления (Б).

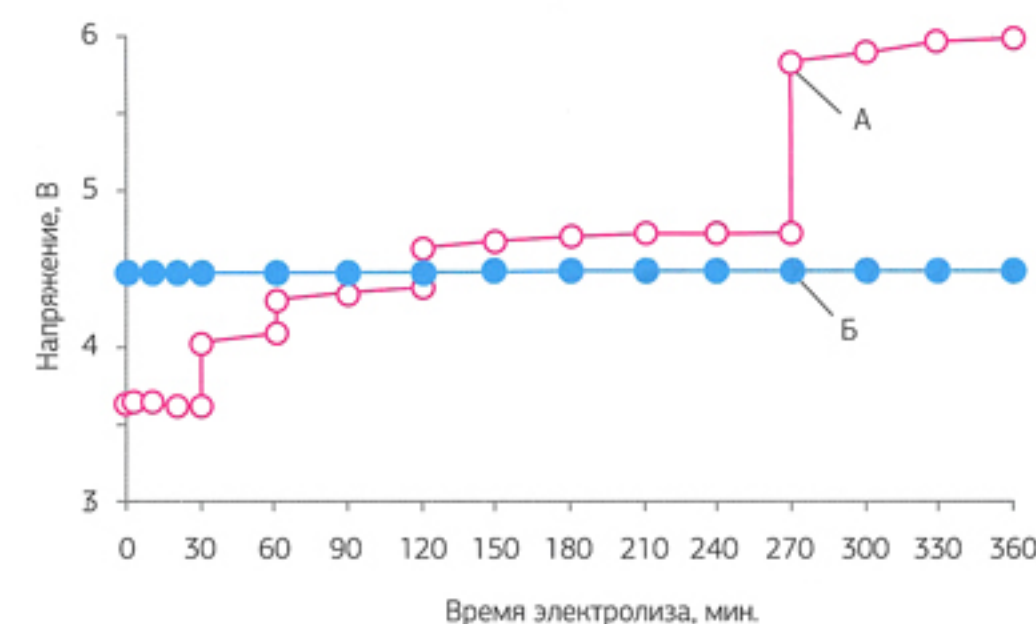


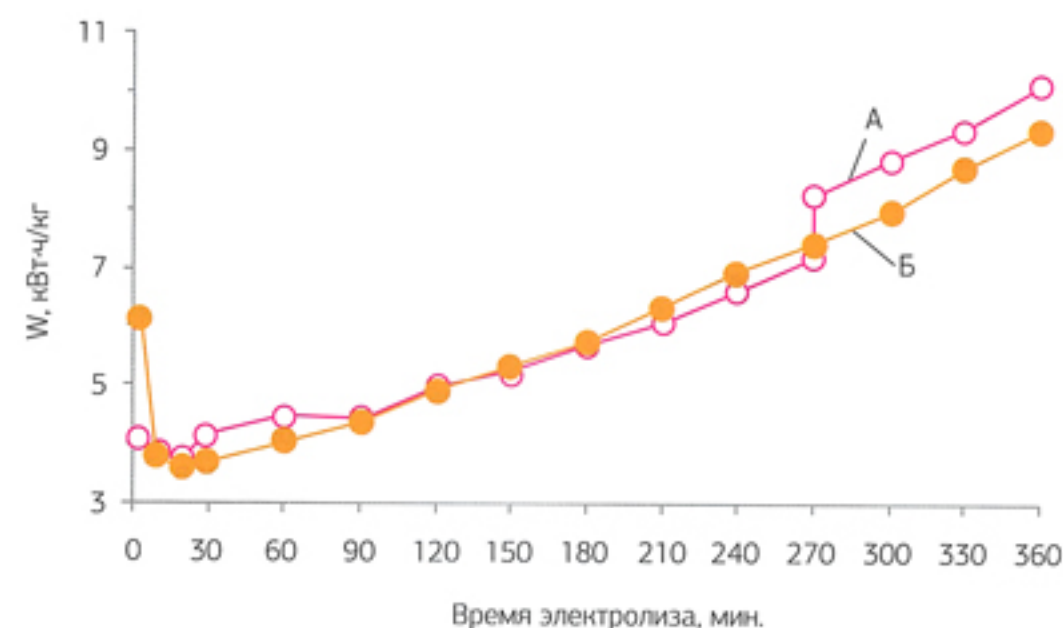
Рисунок 4  
Изменение напряжения во времени электролиза растворов поваренной соли с разбавлением водой (А) и без разбавления (Б).

На основании полученных зависимостей (рис. 2 а, б) были рассчитаны массы образующегося хлора за все время электролиза (рис. 3). Как видно из рисунка, массы получаемого активного хлора до 150 минут электролиза для обоих способов одинаковы, при дальнейшем электролизе прирост массы в методе с разбавлением на 5-15% больший, чем в сравниваемом варианте. При этом максимальная масса генерируемого гипохлорита в пересчете на активный хлор составила 6,06 и 4,91 г соответственно для способа с разбавлением и без разбавления.

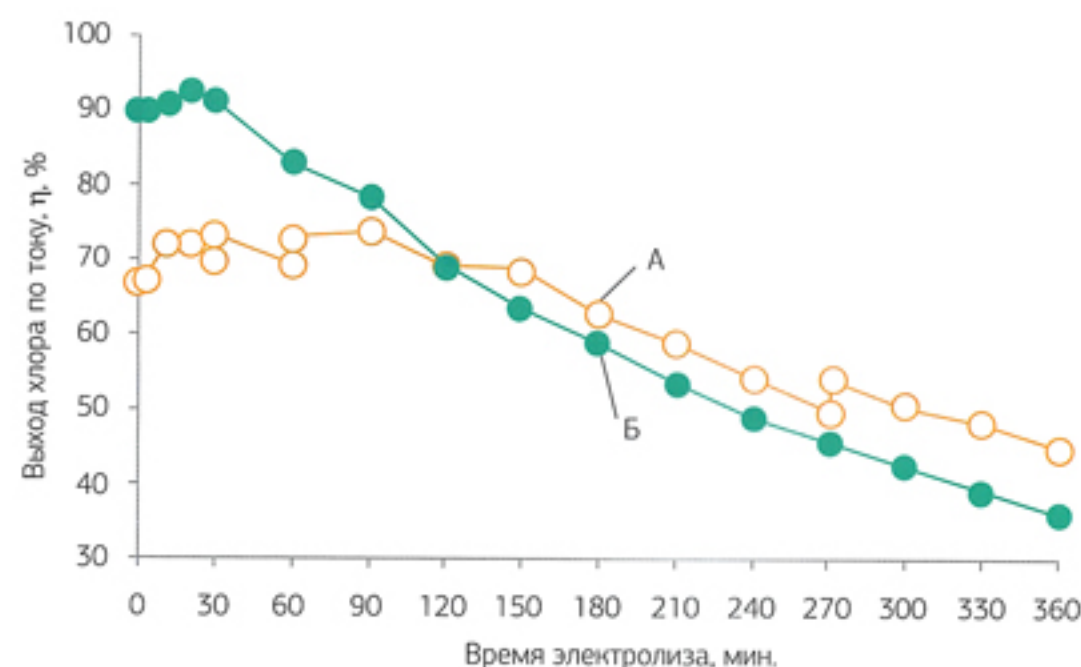
В рассматриваемых процессах немаловажной эксплуатационной характеристикой электролиза является количество электроэнергии, расходуемой на 1 кг вырабатываемого активного хлора, в связи с чем измеряли напряжение на ячейке во времени электролиза (рис. 4).

В варианте с разбавлением солевого раствора напряжение возрастало с каждым добавлением воды (рис. 4 а). При этом вследствие разной электропроводности растворов его начальное





**Рисунок 5**  
Количество электроэнергии, расходуемой на получение 1 кг активного хлора при электролизе поваренной соли с разбавлением водой (А) и без разбавления (Б).

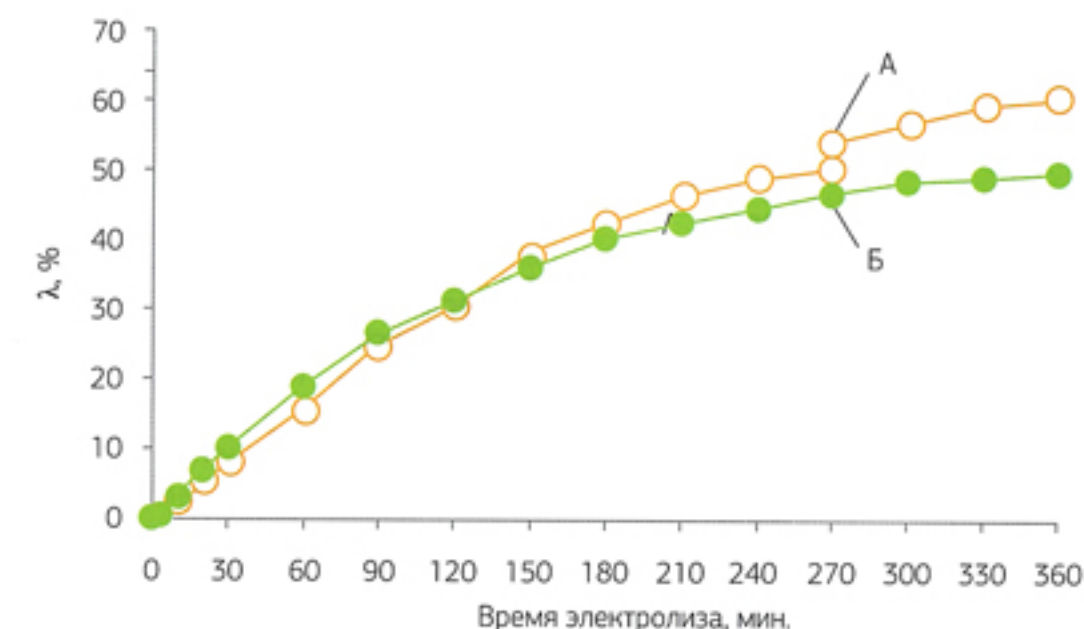


**Рисунок 6**  
Выход активного хлора по току от продолжительности электролиза растворов поваренной соли с разбавлением водой (А) и без разбавления (Б).

значение (4,12 В) было ниже напряжения в классическом (без разбавления) способе (5 В). После четвертого разбавления (объем раствора 1600 мл, 270 минут процесса) наблюдали резкий скачок напряжения до 6 В и прекращение прироста количества вырабатываемого активного хлора (рис. 2 а). Очевидно, что при разбавлении электропроводность снижается и проводить электролиз с каждым разбавлением

становится экономически все более затратным. Способ без разбавления раствора характеризуется стабильным напряжением на ячейке за все время электролиза (рис. 4 б).

Результаты таких измерений (рис. 4) позволили рассчитать количество потребляемой электроэнергии на получение 1 кг активного хлора во времени в сравниваемых методах (рис. 5).



**Рисунок 7**  
Изменение степени использования хлоридов во времени электролиза растворов поваренной соли с разбавлением водой (А) и без разбавления (Б).

Из рисунка следует, что зависимости имеют схожий характер и кривые расположены близко друг к другу. Однако спустя 270 минут электролиза в опытах с разбавлением солевого раствора происходил 10%-ный рост затрат на электроэнергию, что связано со скачком напряжения (рис. 4, кривая а). За все время электролиза (360 минут) энергозатраты на получение 1 кг активного хлора составляли 10,09 и 9,35 кВт·ч, соответственно в способах с разбавлением солевого раствора и без него.

Одной из показательных характеристик эффективности электролиза в исследуемых процессах является выход хлора по току ( $\eta$ , %). Этот показатель рассчитывается по формуле:

$$\eta = \frac{Q_r}{Q_d} \cdot 100,$$

где  $Q_r$  – теоретическое количество электричества, необходимое для проведения электролиза по закону Фарадея, А·ч;

$Q_d$  – действительные затраты электроэнергии, А·ч.

Теоретическое количество электричества определяли из выражения [12]:

$$Q_r = \frac{C_{\text{ак}} \cdot V}{k_2},$$

где  $C_{\text{ак}}$  – концентрация активного хлора в электролите, г/л;

$V$  – объем электролита, л;

$k_2$  – электрохимический эквивалент, г/(А·ч), для хлора  $k_2 = 1,32$  г/(А·ч) [13].

Действительные затраты электроэнергии рассчитывали по формуле:

$$Q_d = I \cdot \tau,$$

где  $I$  – сила тока, А;

$\tau$  – время электролиза, ч.

Результаты вычислений представлены на рисунке 6, из которого следует, что для обоих рассматриваемых случаев при электролизе наблюдается снижение выхода хлора по току. Следует отметить более высокий выход хлора по току в варианте без разбавления в течение первых 90 минут до концентрации 8 г/л по активному хлору, считающимся оптимальным при электролизе 3%-ных растворов поваренной соли [2, 4]. Спустя 120 минут опыта с разбавлением выход хлора по току достигает более высоких значений, чем при электролизе 3%-ного раствора.

Помимо выхода хлора по току, не менее значимой характеристикой является величина коэффициента использования хлоридов. Оценку



Основные показатели электролиза с разбавлением 10%-ного и без разбавления 3%-ного растворов поваренной соли в разные промежутки времени (в числителе – 10%-ный раствор, в знаменателе – 3%-ный раствор)

Таблица 1

Время электролиза, мин.	Показатели электролиза				
	Концентрация активного хлора, г/л	Масса наработанного хлора, г	Количество электроэнергии, W, кВт·ч/кг	Выход хлора по току, η, %	Коэффициент использования хлоридов, λ, %
90	$\frac{6,20}{8,00}$	$\frac{2,48}{2,63}$	$\frac{4,47}{4,33}$	$\frac{73,68}{80,00}$	$\frac{24,80}{27,00}$
120	$\frac{7,70}{9,40}$	$\frac{3,08}{3,10}$	$\frac{4,86}{4,91}$	$\frac{68,63}{69,12}$	$\frac{30,80}{31,33}$
270	$\frac{6,30}{14,00}$	$\frac{5,04}{4,62}$	$\frac{7,18}{7,45}$	$\frac{49,91}{45,75}$	$\frac{50,40}{46,67}$
360	$\frac{3,79}{14,88}$	$\frac{6,06}{4,91}$	$\frac{10,09}{9,35}$	$\frac{45,04}{36,47}$	$\frac{60,64}{49,60}$

лиза без разбавления – 90-120 минут, когда основные характеристики процесса имеют максимально высокие показатели.

соли с повышенным коэффициентом использования хлоридов при одновременно приемлемых затратах электроэнергии.

## Выводы

1. Заявленный как инновационный способ с многократным разбавлением электролита не позволяет получить заявленного автором патента 6-ти кратного увеличения количества активного хлора в сравнении с классическим электролизом без разбавления при одинаковом количестве исходных хлоридов: масса активного хлора – 4,91 г, с разбавлением – 5,04 г.

2. Способ электролиза с многократным разбавлением электролита позволяет увеличить конверсию хлоридов с 50% до 60% в сравнении с известным методом, при этом энергоёмкость получения активного хлора возрастает на 8-10%.

3. Получены сопоставимые затраты электроэнергии на производство 1 кг активного хлора: так, на электролиз с разбавлением расходуется 10 кВт·ч, без разбавления – 9,4 кВт·ч при одинаковой исходной массе расходуемой соли;

4. Перспективным решением применения способа с разбавлением может быть вариант с заменой водопроводной воды (разбавителя) природной морской или подземной с преобладающим хлоридно-натриевым фоном.

Из изложенного следует, что заявленная автором патента возможность 6-ти кратного увеличения количества активного хлора в ГХН в сравнении с электролизом растворов поваренной соли без разбавления не подтверждается экспериментально. При этом 10%-ное увеличение коэффициента использования хлоридов возможно достичь лишь при экономически затратном времени протекания процесса – 360 минут. Полученные результаты свидетельствуют о несоответствии заявленных в патенте данных и отсутствию каких-либо новых не известных ранее результатов при реализации способа, изложенного в патенте [10]. Абсолютно идентичная электрохимическая природа процесса в обоих способах электролиза при использовании равного исходного количества соли (10 г) дает сопоставимые результаты (в пределах погрешности эксперимента) по получаемому продукту.

Для повышения энергоэффективности способа с многократным разбавлением более целесообразным представляется вариант использования морской воды в качестве разбавителя концентрированного солевого раствора. Разбавляя солевой раствор морской водой, будут вноситься в электролит дополнительные хлориды, решая при этом две задачи: электролиз поваренной

## Литература:

- Фесенко Л.Н., Пчельников И.В., Игнатенко С.И. Оценка экономической эффективности получения гипохлорита натрия электролизом морской воды. Сборник докладов научно-практической конференции, посвященной памяти академика РАН С.В. Яковлева. / М-во образования и науки РФ, ФГБОУ ВПО «Моск. гос. строит. ун-т». Москва: МГСУ, 2012. – 240 с.
- Кудрявцев С.В. Совершенствование технологических параметров установок получения электролитического гипохлорита натрия для обеззараживания воды: дис. канд. техн. наук. – Новочеркасск, 2009. – 161 с.
- Видер Б.Л., Горшенин А.П., Иткин Г.Е. Новый способ получения электролитического гипохлорита и его применение // Водоснабжение и сан. техника, 2005, №1. – С. 26-27.
- Фесенко Л.Н., Денисов В.В., Скрибин А.Ю. Дезинфектант воды – гипохлорит натрия: производство, применение, экономика и экология / Под ред. проф. В.В. Денисова. Ростов-на-Дону: Изд-во СКНЦ ВШ ЮФУ, 2012. – 246 с.
- Медриш Г.Л., Тейшева А.А., Басин Д.Л. Обеззараживание природных и сточных вод с использованием электролиза. – Москва: Стройиздат 1982. – 81 с.
- Пат. 783363 СССР, С25В9/00. Установка для получения раствора соли кислородной кислоты хлора / Курган Б.М., Дубов Я.М., Шевелев Ю.А., Сайгак Е.И.; №2665676/23-26; Заявл.: 22.09.1978; Опубл.: 30.11.1980.
- Пат. 2057821 Россия, С25В1/34. Способ получения раствора гипохлорита щелочного металла и электролизер для его осуществления / Баников В.В., Вальков Л.Н., Львович Ф.И.; №94037538/26; Заявл.: 28.09.1994; Опубл.: 10.04.1996.
- Пат. 262862 СССР, С25В1/26, С01В1/06, С25В9/18. Электролизер для получения гипохлорита натрия / Минц Д.М., Баранов Е.А., Медриш Г.Л., Васильев Г.П. Академия коммунального хозяйства им. К.Д. Памфилова; №1179026/23-26; Заявл.: 14.08.1967; Опубл.: 01.01.1970.
- Пат. 2361966 Россия, С25В1/26. Способ проведения электролиза водных растворов солей. / Климов М.В., Климова И.Г.; №2006113773/02; Заявл.: 25.04.2006; Опубл.: 10.11.2007.
- Пат. 2125120 Россия, С25В1/00. Способ проведения электролиза водного раствора соли / Иткин Г.Е.; №97116364/25; Заявл.: 29.09.1997; Опубл.: 20.01.1999.
- Иткин Г.Е., Гоухберг М.С., Трухин Ю.А. Новые установки для производства гипохлорита. // Водоснабжение и санитарная техника. – 1998. – №10. – С. 18. 56.
- Кульский Л.А., Гребенюк О.С. Электрохимия в процессах очистки воды. – Киев: Техника, 1987. – 223 с.
- Фрумина Н.С., Лисенко Н.Ф., Чернова М.А. Аналитическая химия элементов. Хлор. М.: Наука, 1983 – 200 с.
- Фесенко Л.Н., Игнатенко С.И. Обеззараживание воды низкоконцентрированным гипохлоритом натрия: от дискуссии к внедрению. // Водоснабжение и канализация, 2009, №9-10. – С. 97-103.

степени использования хлоридов (конверсию) в изучаемых способах (рис. 7) рассчитывали по формуле [2]:

$$\lambda = \frac{C_{AX}}{C_{NaCl}} \cdot 100\%,$$

где  $C_{AX}$  – концентрация активного хлора в электролите, г/л;

$C_{NaCl}$  – концентрация  $NaCl$  в электролите, г/л.

На рисунке 7 представлены зависимости коэффициента использования хлоридов в электролите от времени электролиза для двух сравниваемых вариантов. Из рисунка 7 видна схожесть полученных кривых. При этом степень использования хлоридов в способе с разбавлением солевого раствора несколько выше, чем в классическом варианте без разбавления и составляет максимум 60% и 50% соответственно. Реально же при работе с 3%-ным солевым раствором до получения 8 г/л по активному хлору степень конверсии соли составляет 25-30% при циркуляционном режиме электролиза.

Результаты экспериментов, полученные во времени электролиза 10%-ного с разбавлением и 3%-ного растворов поваренной соли, сведены в таблицу 1.

Из таблицы 1 видно, что в обоих вариантах электролиз в течение 90, 120 и 270 минут характеризуется близкими величинами основных показателей, однако концентрация активного хлора в способе без разбавления выше на 2-8 г/л.

Если электролиз вести 360 минут, то при использовании способа с разбавлением образуется 6 г активного хлора против 5 г в способе без разбавления. При этом в способе без разбавления удается получить большую концентрацию активного хлора – 14,9 г/л, однако коэффициент использования хлоридов при таком способе ниже на 10%. Учитывая то, что в результате четвертого разбавления электролита (270 минут электролиза) происходит 10%-ное повышение затрат электроэнергии (рис. 4, кривая а) без существенного прироста массы хлора, то электролиз целесообразно вести 270 минут с трехкратным разбавлением электролита. Оптимальное время электро-