

ХИМИЗМ РАЗЛОЖЕНИЯ АКТИВНОГО ХЛОРА В РАСТВОРАХ

Гипохлорит натрия образует в воде хлорноватистую кислоту и гипохлоритный ион в соотношениях, определяемых рН воды. Соотношение между гипохлорит-ионом и хлорноватистой кислотой определяется протеканием реакций гидролиза гипохлорита натрия (1) и диссоциации хлорноватистой кислоты (2):

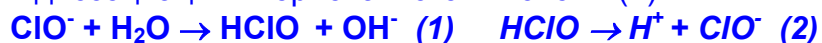


Диаграмма ПУРБЕ

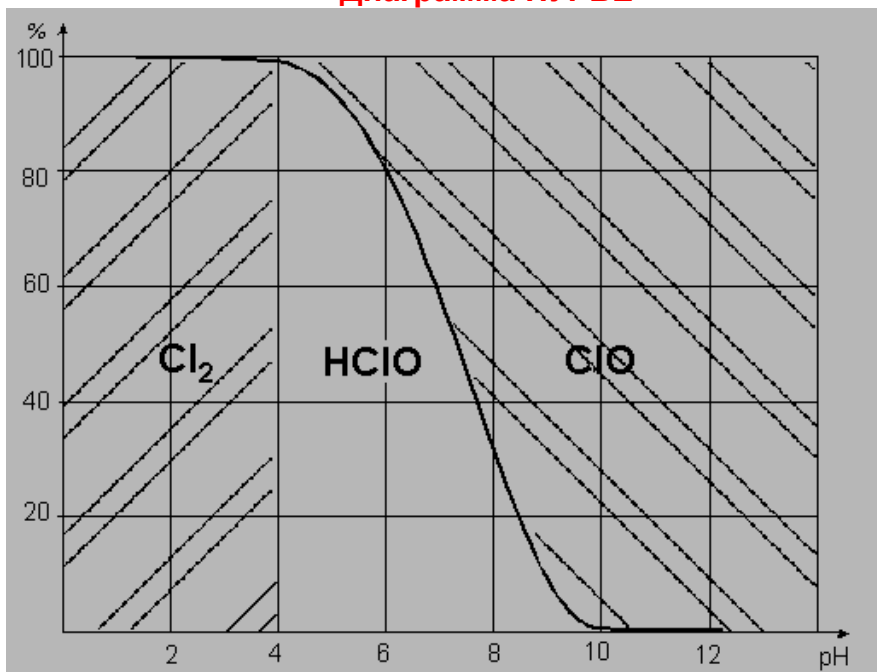


Рис.1. Изменение доли форм активного хлора в зависимости от рН

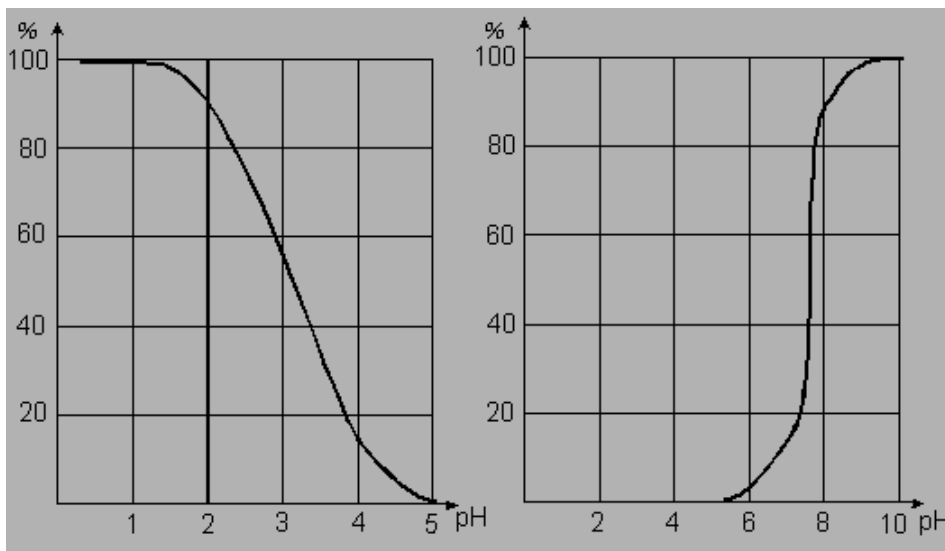


Рис.2. Доля молекулярного хлора в зависимости от рН

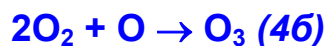
Рис.3. Доля гипохлорит-иона в зависимости от рН

В области рН >10 единственной формой активного хлора является гипохлорит-ион. При значениях рН 4 ÷ 10 в области в растворе появляется недиссоциированная хлорноватистая кислота, ее доля меняется от 100% при значениях рН в области 4÷5 до 0 при значениях рН в области 10 (рис.1). При значениях рН меньше 2 основной формой активного хлора является молекулярный хлор.

В сильнощелочных растворах NaClO разлагается по кислородному механизму:



Образующийся атомарный кислород в силу своей высокой реакционной способности переходит в молекулярную форму и частично в озон:



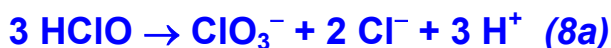
Помимо реакции кислородного разложения NaClO при температурах $\geq 35^\circ\text{C}$ может проходить побочная реакция хлоратного разложения:



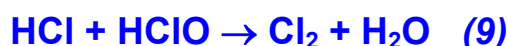
В области значений pH, при которых в растворе присутствует хлорноватистая кислота, саморазложение растворов активного хлора протекает по реакциям:



При дальнейшем уменьшении pH в отсутствие ионов ClO^- разложение пойдет по реакциям:



При $\text{pH} < 3$ саморазложение растворов NaClO идет с выделением молекулярного Cl_2



РЕЗЮМЕ:

При значениях $\text{pH} \geq 10$ имеет место кислородное разложение

При значениях $\text{pH} 5,0 \div 10,0$ – кислородное и хлоратное разложение

При значениях $\text{pH} 3,0 \div 5,0$ – хлорное и хлоратное разложение.

При значениях $\text{pH} < 3,0$ – хлорное разложение

Наиболее устойчивыми являются растворы NaClO при $\text{pH} > 11$. При избытке щелочи 20÷30 г/л растворы с высокой концентрацией активного хлора могут храниться при 15÷20°C в течение 14 суток. Большой избыток щелочи существенного влияния на стабильность не оказывает.

Таблица 1

Потери активного хлора из растворов NaClO с массовой долей а.х. 15÷20% в зависимости от температуры

Температура, °C	15	20	25	30	35
Потери активного хлора, г/л-сут	0,35	1,1	2,0	3,2	5,6

Таблица 2

Потери активного хлора (50 % от начальной концентрации) при 20°C
в зависимости от начальной концентрации

NaClO, г/л	Срок хранения
250	5 месяцев
100	7 месяцев
50	2 года
20	5- 6 лет

Таблица 3.

Период полураспада растворов гипохлорита натрия (данные Dow Chemical)

Процент актив-ного хлора	Период полураспада, дней			
	100°C	60°C	25°C	15°C
10.0	0.079	3.5	220	800
5.0	0.25	13.0	790	5000
2.5	0.63	28	1800	
0.5	2.5	100	6000	

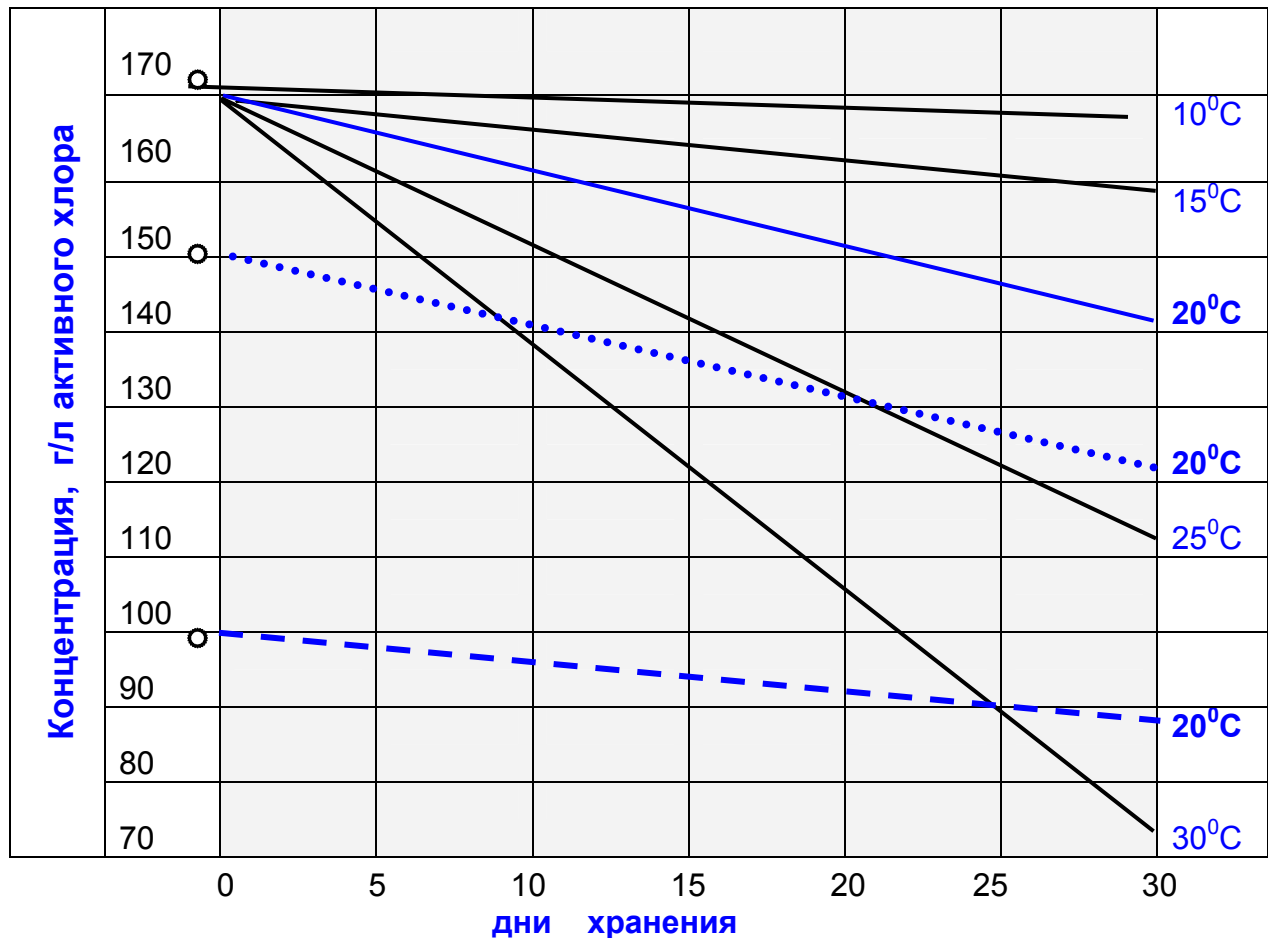


Рис.4. Потеря активности гипохлорита натрия в зависимости от начальной концентрации, времени и температуры хранения (данные Dow Chemical)

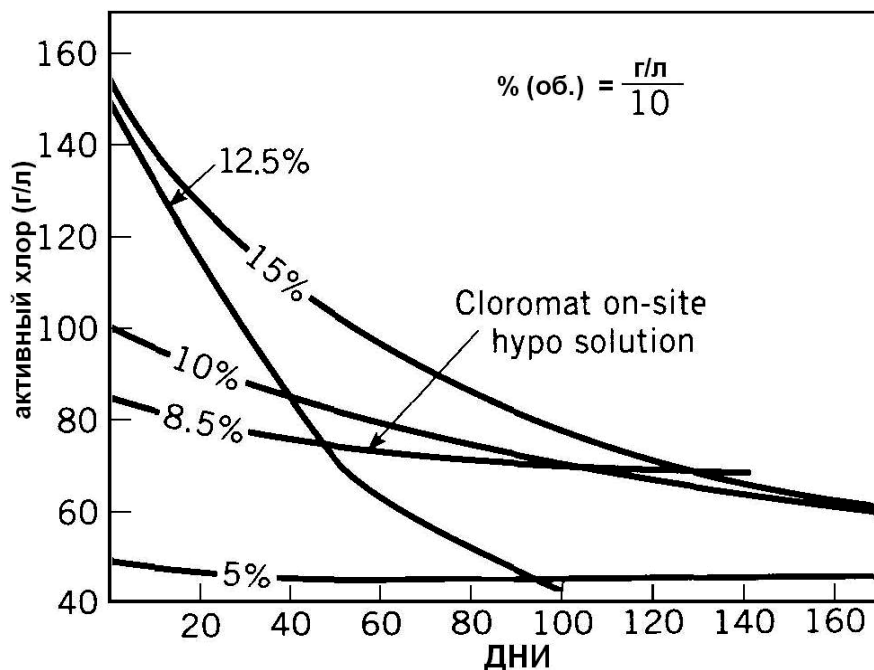


Рис 5. Скорость распада растворов гипохлорита натрия

При действии света скорость распада гипохлорита натрия увеличивается примерно в 2 раза. По американским данным период полураспада раствора **NaClO** (10-15% масс. а.х.) сократится приблизительно в **3-4 раза** под воздействием солнечного света. Для более крепких растворов (до 20% а.х.), сокращение периода полураспада происходит ~ в **6 раз**.

Стабильность **NaClO** возрастает в присутствии силикатов. Соединения некоторых элементов (**Co, Ni, Cu, Fe**) способны окисляться при взаимодействии с гипохлоритом, образуя нестойкие гидроокиси высшей валентности. Каталитическое разложение гипохлорита протекает стадийно, что показано на примере кобальта:



Потенциальная опасностью **NaClO** - полная несовместимость с кислотами, т.к. при **pH < 5,0** равновесие реакции гидролиза **NaClO** смещается в сторону выделения молекулярного **Cl₂**.

Таблица 4

Растворимость хлора при различных давлениях (г/л)

Парциальное давление хлора, мм рт. ст.	Температура, °C		
	10	20	30
Растворимость хлора в воде, (г/л)			
3	0,454	0,438	0,424
10	0,603	0,575	0,553
50	1,354	1,210	1,106
100	2,08	1,773	1,573
250	3,05	3,19	2,69
500	6,85	5,29	4,30
1000	выпадает гидрат хлора	9,27	7,27
Растворимость хлора (г/л) в растворе хлорида натрия (концентрацией NaCl 200 г/л)			
76			0,213
420			1,03
760			1,95

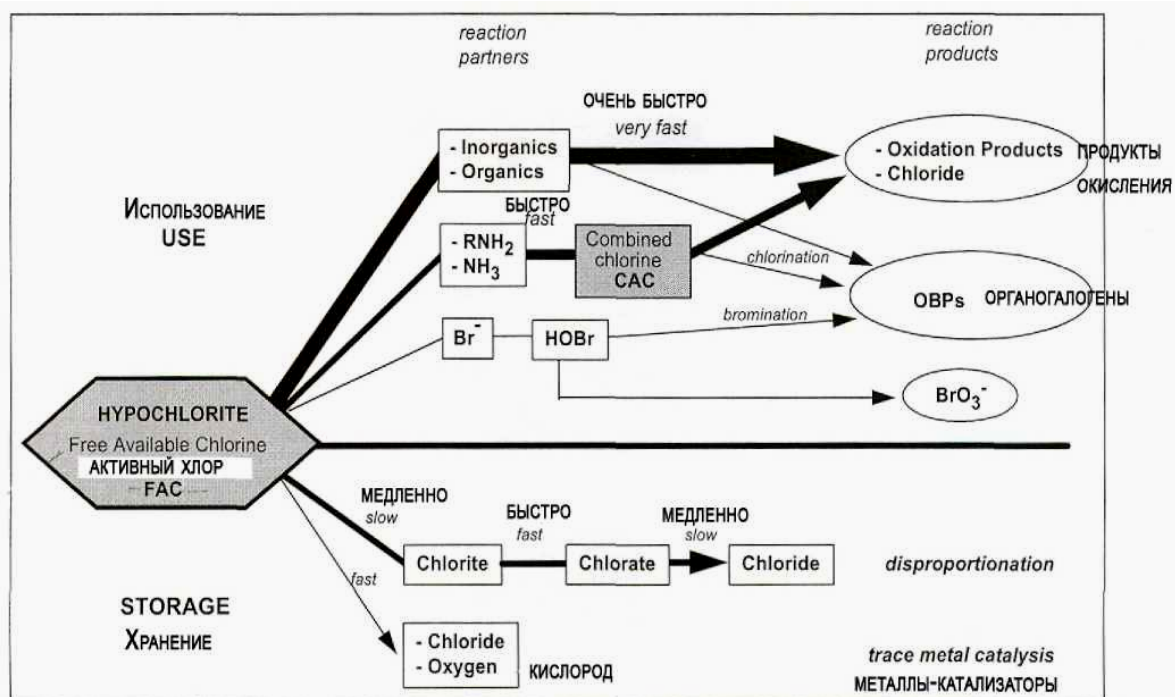
Растворимость гипохлорита натрия в воде

Температура, °С	NaClO, масс. %	Твердая фаза
- 2,6	5,0	Лед
-6,5	9,8	Лед
-12,0	14,6	Лед
-13,6	17,5	Лед
- 16,6	19,2	Лед + NaClO·5H ₂ O
-11,7	20,0	NaClO·5H ₂ O
15,0	30,6	-//-
25,0	40,0	-//-
23,7	45,8	NaClO·5H ₂ O

Рекомендуемые требования к гипохлориту натрия с целью минимизации образования хлоратов (Великобритания)

- Разбавление товарного раствора сразу же после поставки до 9÷10% вес (90÷100 г/л).
- Хранение при относительно низких температурах (15÷18⁰С)
- Температура хранения на заводе-изготовителе - ниже 20⁰С
- Поставка в течение 1 недели после изготовления
- Значение рН - более 12
- плотность - больше, чем 1,14 кг/дм³
- содержание Ni²⁺ и Cu²⁺ меньше чем 0,1 мг/л
- концентрация ClO₃ меньше чем 1,5 г/л
- Раствор должен периодически контролироваться на содержание ClO⁻, ClO₃

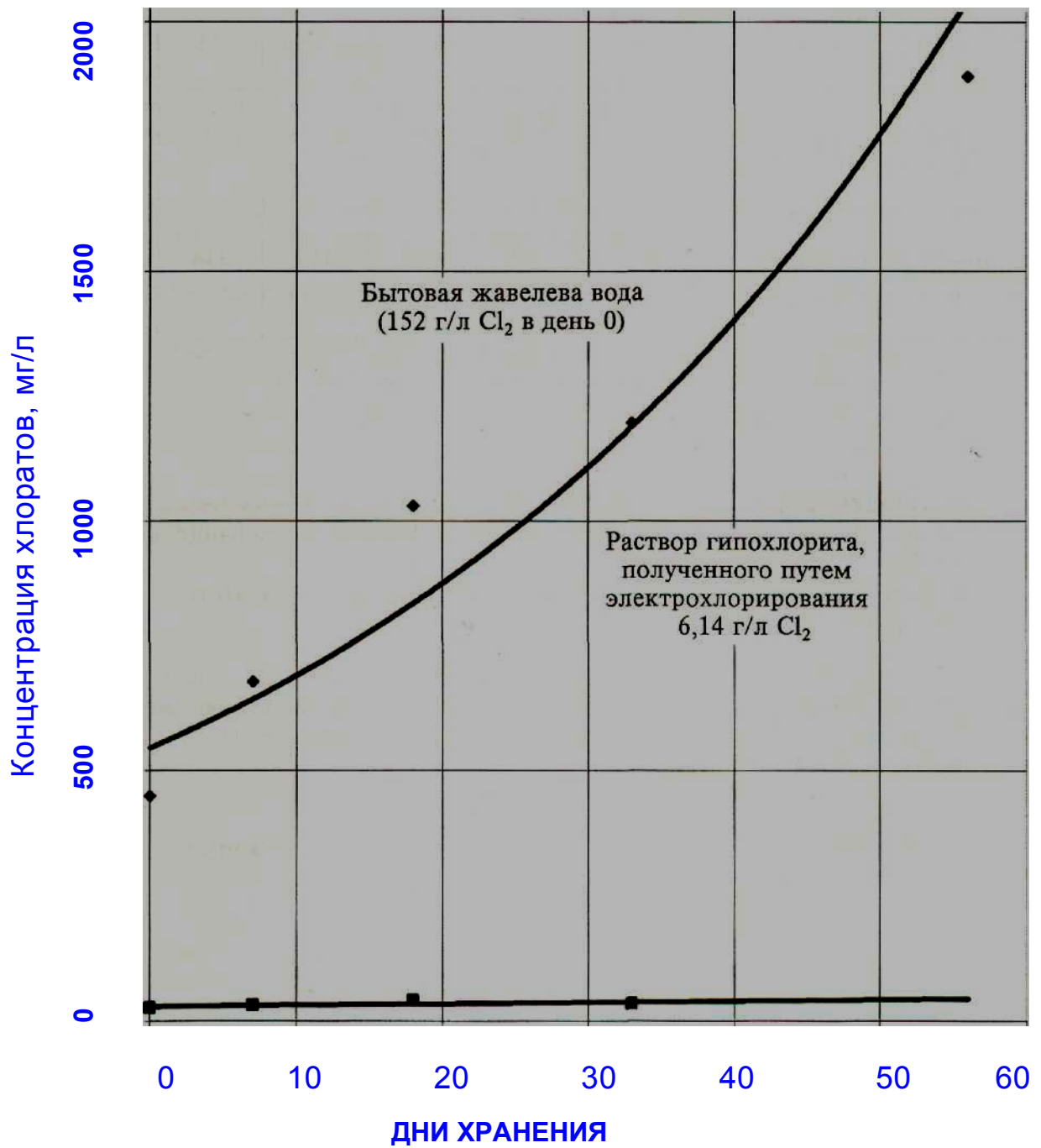
Схема процессов реакции с гипохлоритом натрия



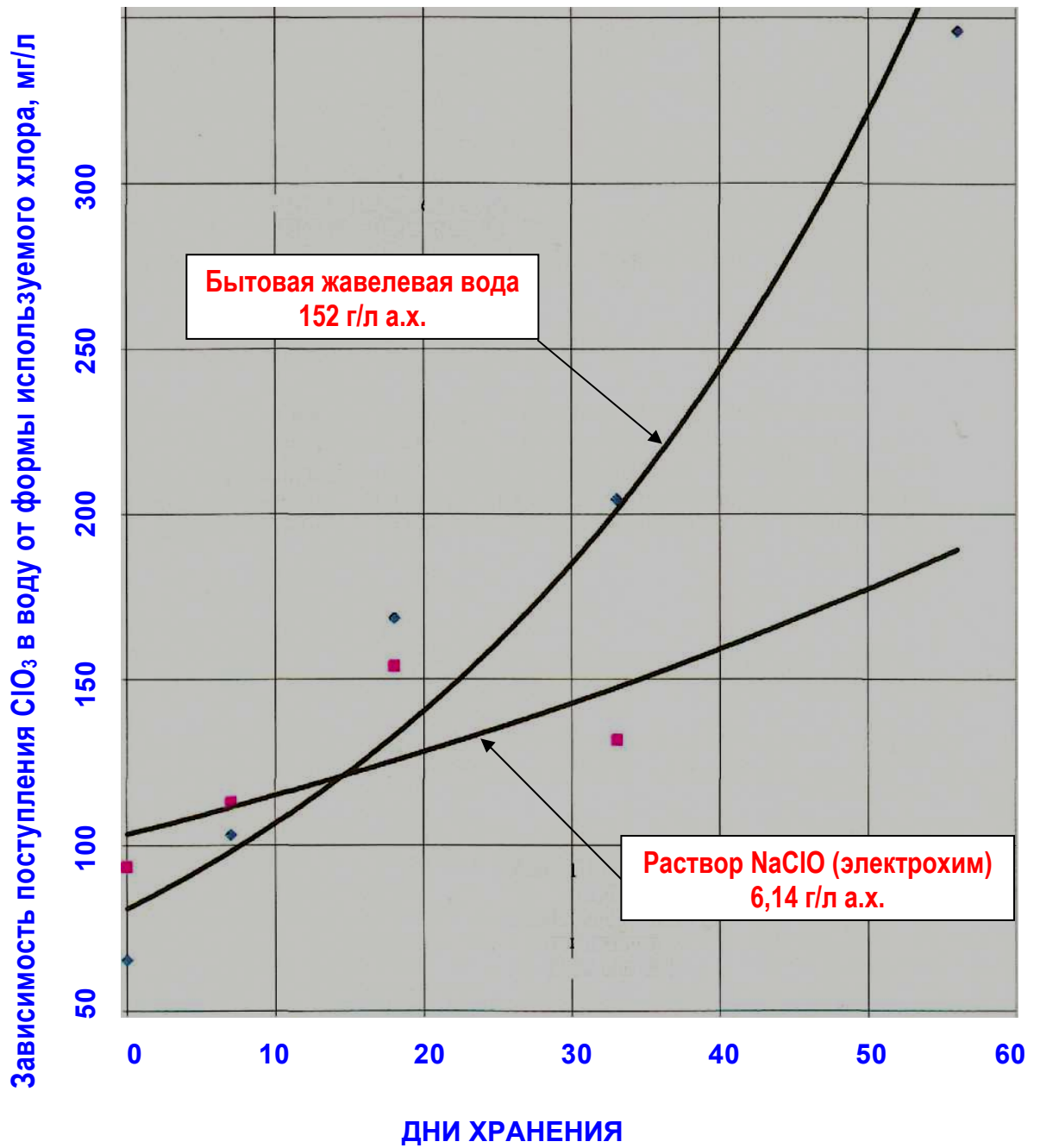
Результаты анализа воды на содержание хлоратов, мг/л (Нью Джерси, США)

Источник исходной воды	Место отбора	Исходная вода		Вода после обработки (гипохлорит натрия)	
		зима	лето	зима	лето
GWU12	1	Нет	Нет	0,070	0,350
	2	Нет	Нет	0,102	0,362
	3	Следы			
GWU11	1	Нет	Нет	0,033	0,066
	2	0,014	Нет		
SW2	1	Следы	Нет	0,033	0,101
	2	Следы	Нет	0,033	0,101
GW3		0,011	Нет	0,067	0,094
CS2	1		Нет	0,349	0,258
	2	Нет	Нет	0,033	0,085
	3	Нет	Нет	0,036	0,06
	4	0,016	0,036		
CS1		0,055	0,078	0,065	0,080
GW2	2		Нет	0,024	0,122
	3		0,07		0,045
	4		0,015		0,06
SW1	1	0,046	0,144	0,044	0,09
	3	0,024	нет	0,081	0,163
	4	0,090	0,043	0,039	0,110
	5			0,092	0,160
GW1	1		Нет		0,062
	2		Нет		0,195
	3		0,043		0,039
	4		нет		0,257
	5		нет		0,059

ИЗМЕНЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ХЛОРАТОВ
в растворе бытовой жавелевой воды и в полученном электрохимическом
методом растворе NaClO с содержанием хлора 6,14 г/л



Добавление хлоратов в обрабатываемую воду
в зависимости от формы используемого хлора



Нормативно-технические требования на NaClO

Техническое наименование – гипохлорит натрия

Химическое наименование – хлорноватистокислый натрий

Эмпирическая формула – **NaClO**. Структурная формула – **Na-O-Cl**

Молекулярный вес – 74,44

Гипохлорит натрия марки «А» по **ГОСТ 11085-76** (с изменениями от 1986 и 1991 г.)

Плотность - **1260-1270 кг/м³**. Температура плавления – **минус 6⁰С**.

Температура начала замерзания – **от -10⁰С до -12⁰С**.

Температура кристаллизации – в области **минус -20÷30⁰С** (немецкие нормативы).

Таблица 6

Температура замерзания растворов NaClO (данные НАК «Азот»)

Массовая концентрация компонентов NaClO, г/дм ³			Температура замерзания, ⁰ С
«активный хлор»	NaCl	NaOH	
191,4	175,4	6,8	-12,4
185,3	166,3	6,5	-18,6
175,6	158,8	10,3	-16
174,5	158,2	15,4	-18
170,8	156,2	45	-26
150,6	136,8	6,1	-17,9

Основные показатели по ГОСТ и ТУ

Таблица 7

Показатели (по ГОСТ11086-86)	Норма для марок	
	А	Б
Внешний вид	Жидкость зеленовато- желтого цвета	
Коэффициент светопропускания %, н.м.	20	20
Содержание активного хлора г/л, н.м.	190	170
Содержание щелочи, в пересчете на NaOH, г/л	10÷20	40÷60
Содержание железа г/л, не более	0,02	0,06

Таблица 8

Показатели (по ТУ 6-01-29-93)	Норма для марок				
	А	Б	В	Г	Э
Массовая концентрация а.х г/л, не менее	120	120	120	120	7
Массовая концентрация щелочи, в пересчете на NaOH, г/л	40	90	10÷20	20÷40	1

Марка **А** - для обеззараживания природных и сточных вод.

Марка **Б** - для дезинфекции территорий (производится из абгазного Cl₂ органического и неорганического производства и диафрагменный или ртутный едкий натр).

Марки **В** и **Г** предназначены для дезинфекции воды рыбохозяйственных водоемов.

Марка **Э** - для проведения общей дезинфекции, обеззараживания питьевой воды, стоков и т.д. Получают электролизом раствора NaCl в бездиафрагменных электролизерах.

Сравнение нормативных требований по свойствам гипохлорита натрия

Гипохлорит натрия в настоящее время классифицируется как «яд», то есть категория 4 в «Инструкции опасных товаров». Однако, согласно классификации ООН NaClO классифицирован как коррозионный - класс 8, № ООН - 1791, группа опасности для хранения - PGII или PG III в зависимости от концентрации.

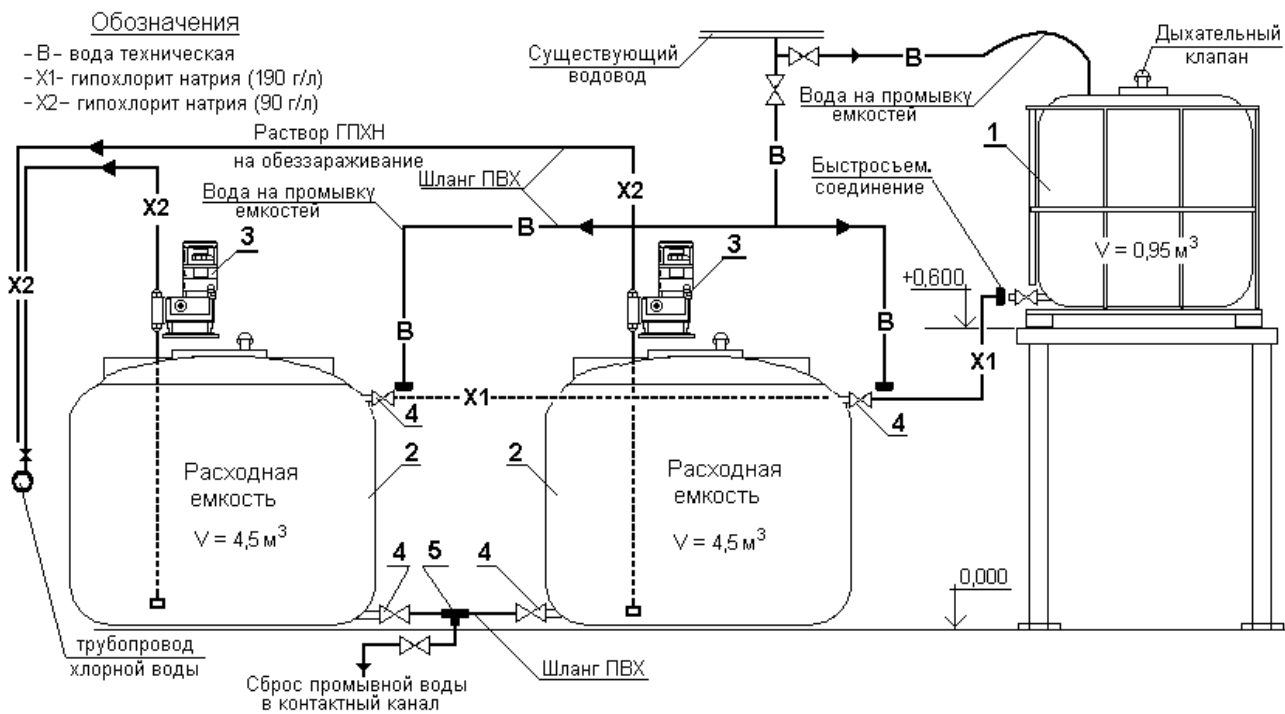
При концентрации больше чем 5% (вес), но менее 16% по активному хлору NaClO относят к группе **PG III**. При концентрации 16% и выше - к группе **PG II**

PG I, II и III - высокая, средняя и низкая опасность соответственно.

По существующим «Инструкциям опасных товаров», хранение NaClO в количестве более **250 литров** требует оформления лицензии (лицензирование для разъедающих веществ и ядов).

	ГОСТ 11086-76, марка "А"	ТУ 6-01-93 марка"А"	DIN EN 901	типовые коммерческие продукты в Германии
Внешний вид	Зеленовато-желтоватая жидкость	Зеленовато-желтоватая жидкость	Желто-зеленая, прозрачная жидкость	Желтовато-зеленая жидкость
Плотность, кг/дм ³	-	-	1,13-1,28 при 20°C	
Давление паров, кПа	-	-	2,5 (при 20°C)	
Температура замерзания и кристаллизации, °C	-	-	Начало замерзания минус 17°C	
Вязкость, динамическая, mP sec		-	2,6	
Значение pH	-	-	11 (при 20°C)	
Кoeffициент светопрозрачности	> 20 %		-	
Весовая концентрация	> 190 г/дм ³ *)	> 120 г/дм ³ *)	до 160 г/дм ³	150-180 г/дм ³
Концентрация щелочи в пересчете на NaOH	< 10-20 г/дм ³	< 40 г/дм ³		5,0-7,5 г/ м ³
Весовая концентрация железа Fe	< 0,02 г/дм ³			< 1 мг/кг
Хлорат натрия NaClO ₃ (% вес)			< 5,4% (< 9,7 г/кг а.х.)	0,7-0,9 г/дм ³
Мышьяк As			< 1 мг/кг а.х.	<1 мг/кг а.х.
Кадмий Cd			< 2,5 мг/кг а.х.	<0,3 мг/кг а.х.
Хром Cr			< 2,5 мг/кг а.х.	<0,3 мг/кг а.х.
Ртуть Hg			< 3,5 мг/кг а.х.	<0,1 мг/кг а.х.
Никель Ni			< 2,5 мг/кг а.х.	<0,3 мг/кг а.х.
Свинец Pb			< 15 мг/кг а.х.	<2 мг/кг а.х.
Сурьма Sb			< 20 мг/кг а.х.	<2,7 мг/кг а.х.
Селен Se			< 20 мг/кг а.х.	<2,7 мг/кг а.х.

Примечание: В соответствии с **DIN EN 901** допускается потеря активного хлора по истечении 10 суток со дня отгрузки не более 30% от первоначального содержания



Принципиальная схема установки дозирования NaClO

1. Транспортный контейнер 2. Расходная емкость с ГПХН 3. Дозирующий насос 4. Кран шаровой