

# Развој титанских RuO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> анода и уређаја за *in situ* производњу активног хлора

Мирослав Д. Спасојевић<sup>1</sup>, Томислав Љ. Тришовић<sup>1,2</sup>, Ленка Рибих-Зеленовић<sup>1</sup>, Павле М. Спасојевић<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Универзитет у Крагујевцу, Агрономски факултет, Чачак, Србија

<sup>2</sup>Институт техничких наука САНУ, Београд, Србија

<sup>3</sup>Универзитет у Београду, Технолошко-металуршки факултет, Београд, Србија

## Извод

У раду је дат преглед развоја активних титанских анода за реакцију оксидације хлоридних јона у истраживачким лабораторијама у Србији. Приказани су и нови резултати истраживања ефекта температуре термичке обраде, састава и дебљине активне RuO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> превлаке на титану на њена микроструктурна својства и одраз ових својстава на каталитичку активност, јонселективност и корозиону стабилност у процесу добијања активног хлора. Установљен је и ефекат кинетичких и оперативних параметара процеса електролизе разблажених раствора натријум-хлорида на искоришћење струје и енергије по активном хлору. На основу ових испитивања конструисана је ћелија за електролизу и утврђене су оптималне вредности технолошких параметара процеса производње активног хлора. Свеобухватна истраживања резултирала су конструкцијом различитих типова постројења за *in situ* производњу активног хлора.

Кључне речи: дезинфекција, активни хлор, анода.

Доступно на Интернету са адресе часописа: <http://www.ache.org.rs/HI/>

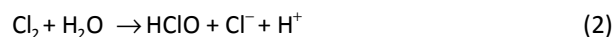
Микробиолошки неисправна вода за пиће и вода која се користи у процесу производње у погонима прехрамбене индустрије узрок је честих епидемија заразних болести. Зато је за добијање здравствено безбедних производа неопходна ефикасна дезинфекција воде, као и дезинфекција објеката и опреме. У свету се у многим земљама вода дезинфикује гасовитим хлором. Због потенцијалне опасности од избијања инцидента, у Европској Унији је забрањен транспорт и складиштење токсичног гасовитог хлора. Вишегодишња истраживања у лабораторијама факултета и института у Србији [1–31] резултирала су развојем домаћих уређаја за производњу дезинфекционог средства – активног хлора од нетоксичне сировине – воденог раствора натријум-хлорида. У овим уређајима се електролизом разблаженог, неутралног воденог раствора натријум-хлорида добија раствор хипохлорита и хипохлоритне киселине, снажног оксидационог средства које уништава микроорганизме. Овај технолошки поступак не загађује околину и нема штетних утицаја на здравље радника.

У процесу добијања активног хлора електролизом разблаженог раствора натријум-хлорида на

аноди се анодном оксидацијом хлоридних јона издваја хлор:



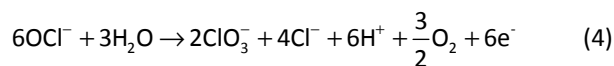
Издвојени хлор дифундује кроз анодни дифузиони слој ка маси раствора и притом симултано хидролизује. Хидролиза је брза реакција тако да при рН вредностима раствора већим од 6,5 готово сав хлор хидролизује у анодном дифузионом слоју реакцијом:



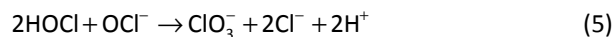
Успоставља се равнотежа дисоцијације хипохлоритне киселине:



Настала хипохлоритна киселина и јони хипохлорита (активни хлор) из дифузионог слоја дифундују са једне стране ка аноди, где се оксидују до хлората:



а са друге стране у масу раствора, где подлежу хемијској конверзији до хлората:



Преписка: М.Д. Спасојевић, Агрономски факултет, Универзитет у Крагујевцу, Цара Душана 34, Чачак, Србија.

Е-пошта: ljiljana.spasojevic51@yahoo.com

Рад примљен: 14. април, 2012

Рад прихваћен: 2. јул, 2012

НАУЧНИ РАД

УДК 621.3.032.22:661.417/.418

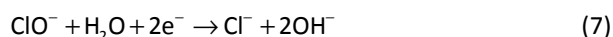
Chem. Ind. 67 (2) 313–321 (2013)

doi: 10.2298/HEMIND120414076S

Дифузија и хидролиза хлора и дифузија активног хлора одређују концентрациони профил активног хлора у анодном дифузионом слоју. Овај профил одређује флуks активног хлора на анодној површини, а тиме и анодне губитке струје настале оксидацијом активног хлора [3–5,9–11,23]. Губици струје настају и анодном оксидацијом воде [3–5,9–11,23]:



У процесу добијања активног хлора температура електролита је релативно ниска ( $t < 30\text{ }^\circ\text{C}$ ) што успорава реакцију хемијске конверзије активног хлора до хлората [3–5,9–11,23]. При вредностима рН око 6,2 конверзија је најбржа, јер је у тој области однос концентрација хипохлоритне киселине и јона хипохлорита такав да обезбеђује максималну брзину хемијске конверзије активног хлора до хлората [11]. Зато се процес производње активног хлора изводи у алкалној средини. Међутим, у многим случајевима у пракси, јако алкални раствори активног хлора не могу да се користе. Део активног хлора се транспортује на катоду где се редукује до хлоридних јона што узрокује губитке активног хлора који се у литератури, ради лакшег обрачуна укупног искоришћења струје, означава као катодни губици [8–11,14–17]:



Пошто је концентрација натријум-хлорида у процесу добијања активног хлора обично мања од 30,0 g dm<sup>-3</sup>, значајне анодне губитке струје узрокује и анодна оксидација воде.

## ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

На подесно припремљеној титанској основи термичким поступком је формиран активни филм од оксида рутенијума и титана [3–5,8]. Глатке титанске плоче су, после пескирања и одмашћивања са засићеним раствором NaOH у етанолу, нагрисане 20 min у кључалој 20 мас.% HCl. На овако припремљене плоче наносен је раствор RuCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O и TiCl<sub>4</sub> у 2-пропанолу концентрације 20 g dm<sup>-3</sup> рачунато на чисте метале. Састав раствора је варирао од 5,0 до 100 mol% Ru. Раствор је наносен више пута, све док се не постигне дебљина превлаке која одговара маси од 1,0 до 20 g m<sup>-2</sup> чистих метала. После наношења сваког слоја раствора, плоче су сушене на 50 °C, а затим печене 10 min на испитиваној температури. Након последњег наношења раствора плоче су печене 60 min на испитиваној температури која је варијала од 300 до 800 °C. Кристална структура формиране превлаке испитана је рендгенском структурном анализом на Philips дифрактометру са графитним монохроматром и CuKα зрачењем.

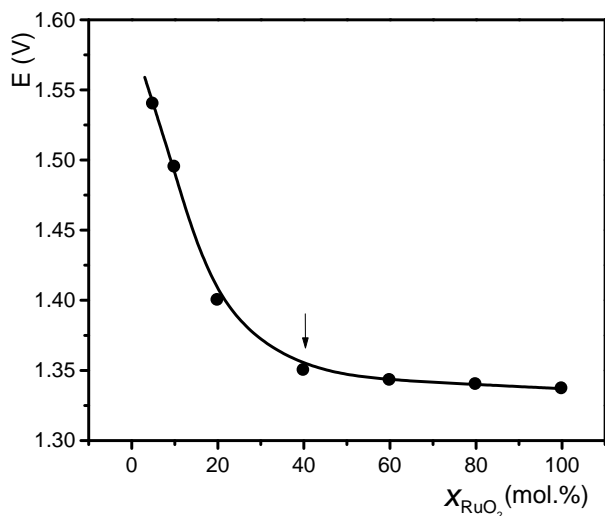
Електрохемијска мерења вршена су у класичној електрохемијској ћелији запремине 1,0 dm<sup>3</sup> са посебним делом за референтну засићену каломелову электроду. Радне електроде биле су у облику плоча површине 4 cm<sup>2</sup>, а помоћну электроду је чинила паралелно постављена титанска плоча. Сви потенцијали у тексту и на сликама дати су према стандардној водоничној електроди. Током електрохемијских мерења коришћено је стандардно електрично коло састављено од програмера са потенциостатом (RDE Potentiostat Pine instrument Co., Grove City, Pennsylvania), X-Y писача (Hewlett Packard 7035B) и дигиталног волтметра (Pro's Kit 03-9303C). Раствори су прављени од три пута дестилисана воде и Merck хемикалија. Анодно, катодно и укупно искоришћење струје одређивано је на основу састава гасне смеше која излази из електролизера [5]. Кумулативно искоришћење струје одређивано је на бази концентрације активног хлора у раствору. Концентрација активног хлора одређивана је потенциометријском титрацијом натријум-арсенатом(III) [5].

## РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Испитиван је утицај природе анодног и катодног материјала, кинетичких и оперативних параметара на електродне пренапетости, пад напона у електролиту, катодно, анодно и укупно искоришћење струје и на потрошњу енергије по јединици производа активног хлора. На основу добијених резултата утврђена је оптимална конструкција ћелије и оптималне вредности технолошких параметара процеса. Коначни исход истраживања на овом пројекту је конструкција нових постројења за производњу активног хлора [1–31].

У току реализације пројекта примењена је домаћа технологија израде активираних титанских анода за електролизу разблажених раствора хлорида у алкалној средини. Снимањем анодних поларизационих криви при електролизи разблажених раствора хлорида испитан је утицај садржаја RuO<sub>2</sub> у превлакама на њихову каталитичку активност. На основу тих поларизационих кривих одређена је зависност анодног потенцијала на густини струје до 1,0 kA m<sup>-2</sup> од садржаја RuO<sub>2</sub> (слика 1). Превлаке са садржајем 40 mol% имају велику каталитичку активност. Са повећањем садржаја RuO<sub>2</sub> изнад 40 mol% каталитичка активност се значајније не мења. Међутим, повећање садржаја RuO<sub>2</sub> поспешује издвајање кисеоника анодном оксидацијом воде што смањује јонселективност превлака. Појачано издвајање кисеоника смањује и стабилност анода, јер издвојени кисеоник убрзава растварање RuO<sub>2</sub> и формирање слабопроводног међуслоја од нестехиометријских оксида титана. При садржајима RuO<sub>2</sub> мањим од 40 mol% потенцијал нагло расте са сма-

њењем садржаја RuO<sub>2</sub> због повећања електричне отпорности превлаке и смањења броја активних центара за реакцију оксидације хлоридних јона.



Слика 1. Зависност потенцијала RuO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> анода од садржаја RuO<sub>2</sub> у превлакама (30 g dm<sup>-3</sup> NaCl, pH 7,0 t = 25 °C, j = 1,0 kA m<sup>-2</sup>).  
Figure 1. RuO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> anode potential as a function of RuO<sub>2</sub> content in the coating (30 g dm<sup>-3</sup>, t = 25 °C, j = 1.0 kA m<sup>-2</sup>, pH 7.0).

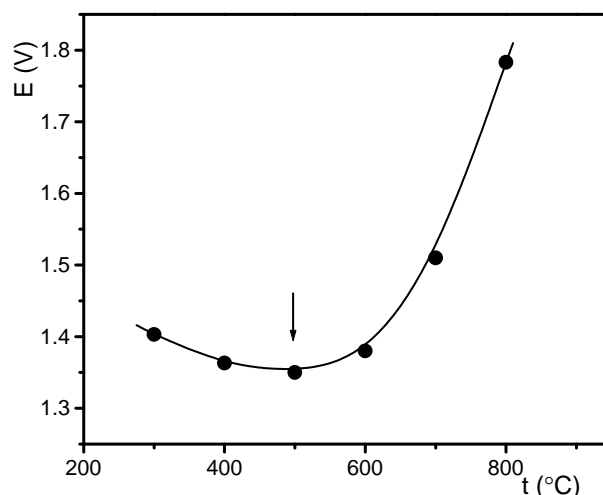
Анализа експерименталних резултата указује да најбоља електрохемијска својства поседује титанска анода са превлаком састава 40 и 60 mol% TiO<sub>2</sub> (слика 1).

Ове превлаке садрже минималне количине племенитог метала рутенијума који им обезбеђује велику каталитичку активност, добру јонселективност и добру корозиону стабилност при електролизи водених раствора натријум-хлорида [3–5,8].

Рендгенском анализом испитан је утицај садржаја RuO<sub>2</sub> и температуре формирања на микроструктурна својства превлака. Све превлаке са рутенијумом формиране на температурама нижим од 600 °C садрже фазу метастабилног чврстог раствора RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> са величином кристалног зрна око 10 nm, са великом минималном густином хаотично расподејених дислокација и великом средњом вредношћу микронапрезања. Превлаке са садржајем RuO<sub>2</sub> мањим од 10 mol% поред рутилне структуре чврстог раствора садрже и фазу анатаса TiO<sub>2</sub>. Са порастом садржаја RuO<sub>2</sub> од 5 до 40 mol% у превлакама формираним на 500 °C повећава се просечна димензија кристалних зрна са 12 на 26 nm. При даљем повећању садржаја RuO<sub>2</sub> до 100 mol% величина кристалних зрна се значајније не повећава [3,4]. Превлаке формиране на температурама вишим од 700 °C садрже две фазе рутилне структуре: фазу чистог RuO<sub>2</sub> и фазу чистог TiO<sub>2</sub>. Са порастом температуре формирања превлака од 500 на 700 °C расте средња

димензија кристала са 26 на 75 nm. При формирању превлака на температурама нижим од 400 °C хлориди рутенијума и титана се не конвертују у целисти у оксиде, па ове превлаке имају мању електричну проводљивост. Превлаке формиране на температурама вишим од 550 °C такође имају мању електричну проводљивост због формирања нестехиометријских оксида титана у међуслоју титан-активна превлака [3,4].

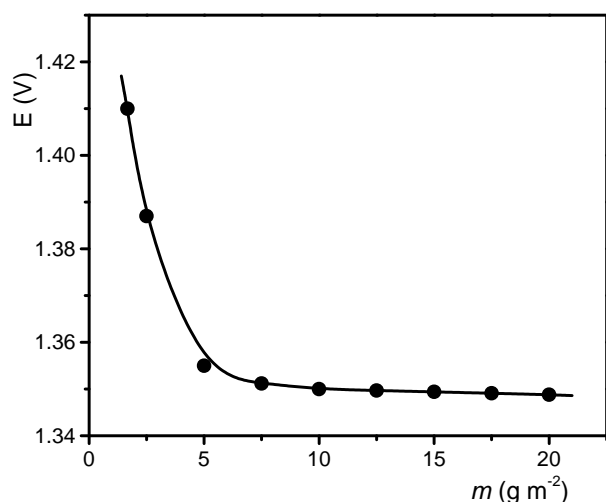
Најбоља електрохемијска својства поседују превлаке добијене термичким поступком – конверзијом хлорида рутенијума и титана растворених у 2-пропанолу у њихове оксиде, и то у уском температурном интервалу од 420 до 500 °C (слика 2). У том интервалу температура формира се метастабилни чврст раствор оксида рутенијума и титана високе компактности и добре адхезије. Рутилна структура чврстог раствора обезбеђује добра електрохемијска својства [3,4].



Слика 2. Зависност потенцијала 40 mol% RuO<sub>2</sub>, 60 mol% TiO<sub>2</sub> аноде од температуре формирања превлака (30 g dm<sup>-3</sup> NaCl, pH 7,0 t = 25 °C, j = 1,0 kA m<sup>-2</sup>).  
Figure 2. Potential of 40 mol% RuO<sub>2</sub>, 60 mol% TiO<sub>2</sub> anode as a function of coating formation temperature (30 g dm<sup>-3</sup> NaCl, t = 25 °C, j = 1.0 kA m<sup>-2</sup>, pH 7.0).

На слици 3 приказан је утицај дебљине превлаке на њену каталитичку активност за реакцију оксидације хлоридних јона. Дебљина превлака изражена је преко масе нанетих метала рутенијума и титана по јединици површине титанске плоче, као што је уобичајено. Са порастом дебљине превлаке њена каталитичка активност изражена потенцијалом при густини струје од 1 kA m<sup>-2</sup> споро расте у интервалу дебљина од 5 до 20 g m<sup>-2</sup>. Повећање каталитичке активности је знатно мање изражено од повећања реалне површине. Са повећањем дебљине превлака расте и дубина пора, па је отежан пренос хлоридних јона у њихову унутрашњост и пренос насталог хлора и активног хлора из пора у

масу електролита. Превлаке дебљине од 10 до 15 g m<sup>-2</sup> су компактне, док превлаке дебље од 15 g m<sup>-2</sup> имају пукотине и њихов број расте са порастом дебљине. Зато ове превлаке брже коридирају и лакше се пасивирају. Код превлака тањих од 5 g m<sup>-2</sup> са смањењем дебљине каталитичка активност нагло опада. Током термичког формирања танких превлака настају слабопроводни нестехиометријски оксиди титана. Ово узрокује брзу корозију и пасивацију танких превлака при електролизи разблажених хлоридних раствора [3,4]. Приказани резултати показују да најбоља електрохемијска својства имају превлаке дебљине од 10 до 15 g m<sup>-2</sup> [3,4].



Слика 3. Зависност потенцијала 40 mol% RuO<sub>2</sub>, 60 mol% TiO<sub>2</sub> аноде од дебљине превлаке (30 g dm<sup>-3</sup> NaCl, pH 7,0, t = 25 °C, j = 1,0 kA m<sup>-2</sup>).  
Figure 3. Potential of 40 mol% RuO<sub>2</sub>, 60 mol% TiO<sub>2</sub> anode as a function of coating thickness (30 g dm<sup>-3</sup> NaCl, t = 25 °C, j = 1.0 kA m<sup>-2</sup>, pH 7.0).

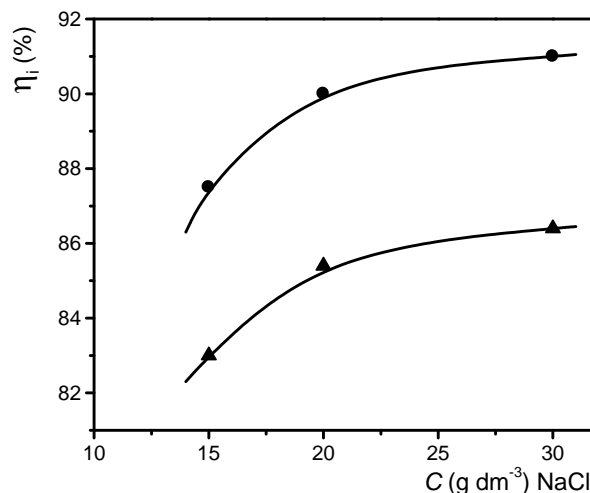
На основу поларизационих кривих симултаних реакција издвајања хлора и кисеоника оксидацијом хлоридних јона и воде при електролизи разблаженог раствора натријум-хлорида (од 20 до 30 g dm<sup>-3</sup> NaCl) на 25 °C и pH 7,0, одређена је оптимална област потенцијала за производњу активног хлора од 1,35 до 1,39 V којој одговара густина струје од 1,0 kA m<sup>-2</sup>.

При електролизи раствора састава 30 g dm<sup>-3</sup> NaCl и 5 g dm<sup>-3</sup> NaClO густином струје од 1,0 kA m<sup>-2</sup> на t = 25 °C и при pH 7,0 постиже се високо анодно искоришћење струје од 86% [4,5,8] и добија раствор који се може користи као ефикасан раствор за дезинфекцију.

Оптималне густине струје при електролизи раствора са садржајем NaCl од 10 до 30 g dm<sup>-3</sup> при 6,5 < pH < 7,5 на температури од 15 до 30 °C одговарају области потенцијала од 1,35 до 1,39 V. Ове густине струје обезбеђују велику производност електро-

лизера са максималним искоришћењем струје уз велику каталитичку активност и малу корозију анода [4,5,8].

Са смањењем концентрације NaCl у раствору фаворизује се оксидација воде, па опада искоришћење струје и производност хелије за електролизу, а расте утрошак енергије по количини произведеног активног хлора (слика 4).



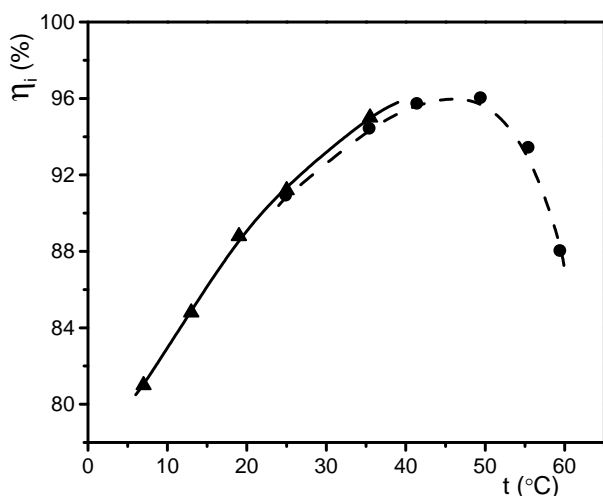
Слика 4. Зависност анодног искоришћења струје (η<sub>i</sub>) од концентрација натријум-хлорида и активног хлора у раствору: ● – 1,0 × 10<sup>-2</sup> и ▲ – 5 × 10<sup>-2</sup> mol dm<sup>-3</sup> NaClO (pH 7,0 t = 25 °C, j = 1,0 kA m<sup>-2</sup>).  
Figure 4. Anodic current efficiency (η<sub>i</sub>) as a function of sodium chloride and active chlorine concentration in the solution: ● – 1.0 × 10<sup>-2</sup> and ▲ – 5 × 10<sup>-2</sup> mol dm<sup>-3</sup> NaClO (t = 25 °C, j = 1.0 kA m<sup>-2</sup>, pH 7.0).

Раствор активног хлора са великим садржајем NaCl, већим од 50 g dm<sup>-3</sup> често је због великог салинитета, неподесан за коришћење у дезинфекционе сврхе. Анализирајући квалитет произведеног раствора, производност хелије за електролизу, утрошак енергије по јединици количине активног хлора и трајност анодне превлаке, установљена је оптимална концентрација натријум-хлорида у раствору за електролизу од 25 до 35 g dm<sup>-3</sup> [3–5,8,12,26].

Температура електролита утиче на вредност анодног потенцијала и на анодно искоришћење струје по активном хлору. Анодни потенцијал опада са повишењем температуре док искоришћење струје расте (слика 5).

Дијаграм приказан на слици 5 указује на то да повећање температуре раствора знатно више убрзава реакцију оксидације хлоридних јона него реакцију оксидације воде и дифузију активног хлора. Са повећањем температуре интензивира се конверзија активног хлора у хлорат, што узрокује губитке активног хлора [4,5,8,11,23]. Ако се ови губици израчунају и припишу анодним губицима, добија се да укупно анодно искоришћење струје расте са пове-

ћањем температуре до 50 °C, а при даљем расту температуре искоришћење струје опада (слика 5). Температурни интервал од 25 до 35 °C је оптималан интервал који обезбеђује максималну електрохемијску ефикасност електролизера за производњу активног хлора. Међутим, ако је захтевана температура раствора приметно већа од температуре околине, у систему мора да постоји посебан уређај за загревање раствора. Укључивши и овај параметар у анализу ефикасности производње активног хлора закључује се да је оптимални температурни интервал од 15 до 30 °C.



Слика 5. Зависност искоришћења струје од температуре: ▲ – анодно искоришћење; ● – обрачунашко укупно анодно искоришћење ( $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaClO}$ ,  $30 \text{ g dm}^{-3} \text{ NaCl}$ ,  $j = 1,0 \text{ kA m}^{-2}$ , pH 7,0).

Figure 5. Temperature dependence of current efficiency: ▲ – anodic efficiency; ● – calculated total anodic efficiency ( $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaClO}$ ,  $30 \text{ g dm}^{-3} \text{ NaCl}$ ,  $j = 1,0 \text{ kA m}^{-2}$ , pH 7,0).

У електролитичком процесу добијања активног хлора електролизом разблажених раствора хлорида у алкалној средини, на катоди се одвија реакција издвајања водоника и дифузионо контролисана редукција активног хлора. Анализом вредности пренапетости издвајања водоника, корозионе стабилности и цене коштања катодног материјала и могућности формирања биполарних електрода установљено је да је титан најподеснији материјал за израду катода [6,7,9,10].

Важно је истаћи да катодне од титана током електролизе апсорбују атомски водоник који постепено разара металну кристалну решетку, што се уочава појавом црног праха на површини катода. При густинама струје мањим од  $1,2 \text{ kA m}^{-2}$  овај процес је релативно спор, па се и након 10 година рада у ћелијама за производњу активног хлора титанске катоде значајније не оштете.

Облик ћелије, димензије електрода и међуелектродно растојање утичу на искоришћење струје и енергије. Анализом времена задржавања елементарна запремине електролита у ћелији установљен је њен оптималан облик [1,2,13–17,27,28]. Димензије електрода зависе од капацитета електролизера. Повећањем висине електрода повећава се нагомилавање мехурова катодно издвојеног водоника у горњим деловима ћелије што узрокује неравномерну расподелу густине струје по висини електроодних површина. Брзина кретања електролита дуж електроодних површина зависи од односа висине и ширине електроде. При односу 3:1 обезбеђује се брзина кретања електролита која спречава нагомилавање мехурова водоника у горњим деловима ћелије и која обезбеђује ефикасно одношење активног хлора у прихватни резервоар. Ћелија се поставља у раствор на одређеној дубини тако да се отвор за улаз раствора налази у доњем, а излаз производа електролизе у горњем делу ћелије. Током електролизе у ћелији се налази смеша раствора и гасовитог водоника, а у прихватном резервоару око ћелије од њеног улаза до излаза, налази се само раствор. Услед разлике специфичних маса садржаја у ћелији и раствора у прихватном резервоару одвија се рецикулација раствора чија је брзина пропорционална висини ћелије („лифтинг ефекат“). Аноде могу бити у облику мреже и у облику плоче. Активна површина аноде облика мреже је 1,3 до 1,6 пута већа од геометријске површине анода у облику плоче.

Катодни губици струје узроковани редукцијом активног хлора се смањују повећањем односа анодне и катодне површине. Технички је најједноставније да мали електролизери са анодном површином до  $0,04 \text{ m}^2$ , имају електроде у облику плоча [9].

Анализа конструкције ћелије, димензија електрода, механичке чврстоће и електричне отпорности титана указује на то да дебљина електрода од 2,0 до 3,0 mm обезбеђује чврсту конструкцију ћелије и релативно мали пад напона у титанским плочама. Пад напона у електролиту зависи од међуелектродног растојања. Смањење међуелектродног растојања узрокује: а) смањење електричне отпорности раствора услед смањења дужине пута којим се преноси наелектрисање и б) повећање отпорности услед смањења ефективне површине раствора кроз коју се преноси наелектрисање због повећања концентрације гасних мехурова катодно издвојеног водоника. Установљено је да је оптималан размак 3,0 mm [1,2,13–17,27,28].

На основу приказаних истраживања и закључака [1–31] конструисани су нови типови шаржних рецикулационих и проточних постројења за производњу активног хлора са потпуном аутоматизацијом

и даљинским управљањем. Капацитет и карактеристике постројења зависе од његове намене.

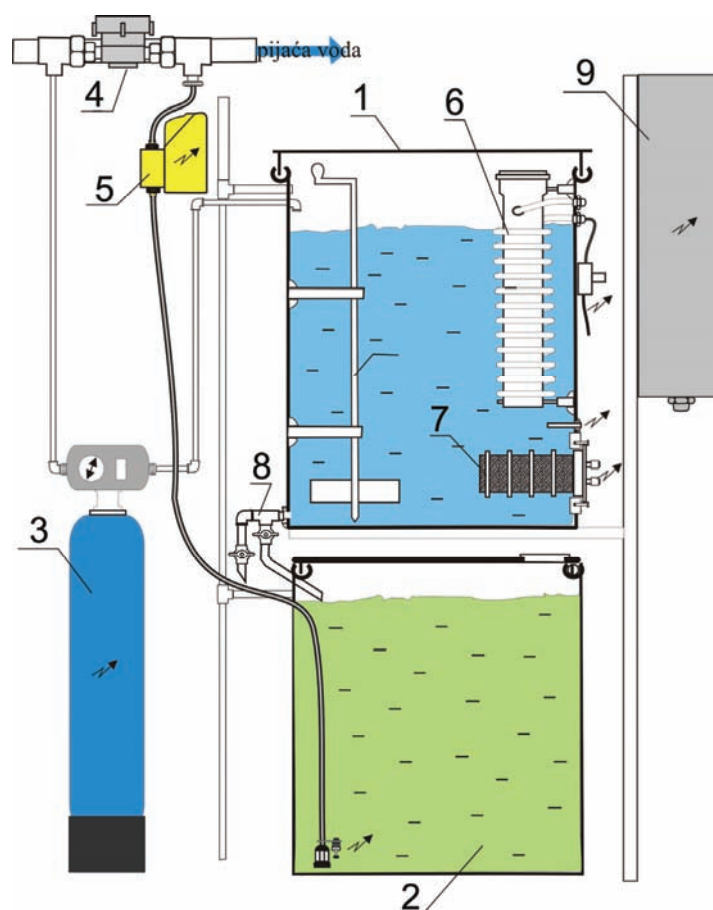
На слици 6 приказана је шема једног шаржног постројења произведеног у Србији. Уређај је конструисан на основу експерименталних резултата вишегодишњих испитивања изведених у лабораторијама неколико факултета и института у земљи.

Пре пуштања у рад овог уређаја, у реакциону посуду се дода одмерена количина натијум-хлорида и посуда напуни омекшаном водом. Уређај за омекшавање воде поред колоне садржи и аутоматизован систем за регенерацију јонизмењивачке масе. Током рада уређаја, у електролизеру настаје активни хлор који се струјањем раствора транспортује у реакциону посуду. На сваких седам минута електролизе аутоматски се укључи у рад измењивач топлоте. Кроз њега током троминутног рада протиче хладна вода и хлади раствор у реакционој посуди. Процес електролизе траје 30 часова. За ово време добија се 80 dm<sup>3</sup> раствора NaClO концентрације 1,0 g dm<sup>-3</sup>. Након завршене електролизе отварањем вентила (8) раствор прелази у прихватни резервоар

одакле се системом за дозирање убризгава у предвиђени простор.

На слици 7 приказана је шема једног типа рециркулационог постројења произведеног у Србији. Овај тип уређаја је намењен за производњу активног хлора за дезинфекцију базенских вода у којима се налази од 3 до 6 g dm<sup>-3</sup> NaCl.

Центрифугалном пумпом се на једном крају базена усисава базенска вода и потискује кроз пешчани филтер и измењивач топлоте у електролизер. Пешчани филтер се користи за одстрањивање механичких нечистоћа из воде, а измењивач топлоте са аутоматском регулацијом за њено хлађење или загревање. У електролизеру се производи активни хлор и убацује у базен струјањем раствора. У базену, активни хлор оксидује присутне микроорганизме и редукује се до хлоридних јона. Воду са насталим хлоридним јонима центрифугална пумпа усисава и поново потискује у електролизер. На тај начин се понавља циклус оксидације хлоридних јона и редукције активног хлора. Производња потребне количине активног хлора за ефикасну дезин-



Слика 6. Шема шаржног уређаја за производњу активног хлора: 1 – реакциона посуда; 2 – прихватна посуда; 3 – колона за омекшавање воде; 4,5 – систем за дозирање; 6 – измењивач топлоте; 7 – електролизер; 8 – вентил; 9 – исправљач и мерно-регулациони систем.

Figure 6. A schematic of a batch-type device for active chlorine generation: 1 – reaction vessel; 2 – receptacle; 3 – water softening column; 4,5 – dosing system; 6 – heat exchanger; 7 – electrolyzer; 8 – valve; 9 – rectifier and measurement and regulation system.

фекцију базенске воде регулише се избором јачине струје и времена трајања електролизе. У најновијим типовима електролизера уграђене су електроде са „самопречишћавањем“. То су титанске електроде са активним каталитичким слојем чији се поларитет током електролизе мења. У случају константног најања, поларитет електрода се мења у тренутку укључења уређаја у рад док се код чоперског и прекидачког најања поларитет мења након одређеног времена у временском распону од нула до осам часова. Код ових електролизера свака електрода једно време ради као анода, а потом као катода. У катодном циклусу, издвојени водоник разара каменац на електроди [31].

Раствори произведени у уређајима за производњу активног хлора могу да се користе за велике градске и мале сеоске системе водоснабдевања, за сеоске бунаре, за базе за купање, дезинфекцију опреме и објеката у прехранбеној индустрији, за бељење текстила, у фармацеутској индустрији и у примарној пољопривредној производњи (за дезинфекцију семена и објеката у сточарској производњи), при преради отпадних вода, итд.

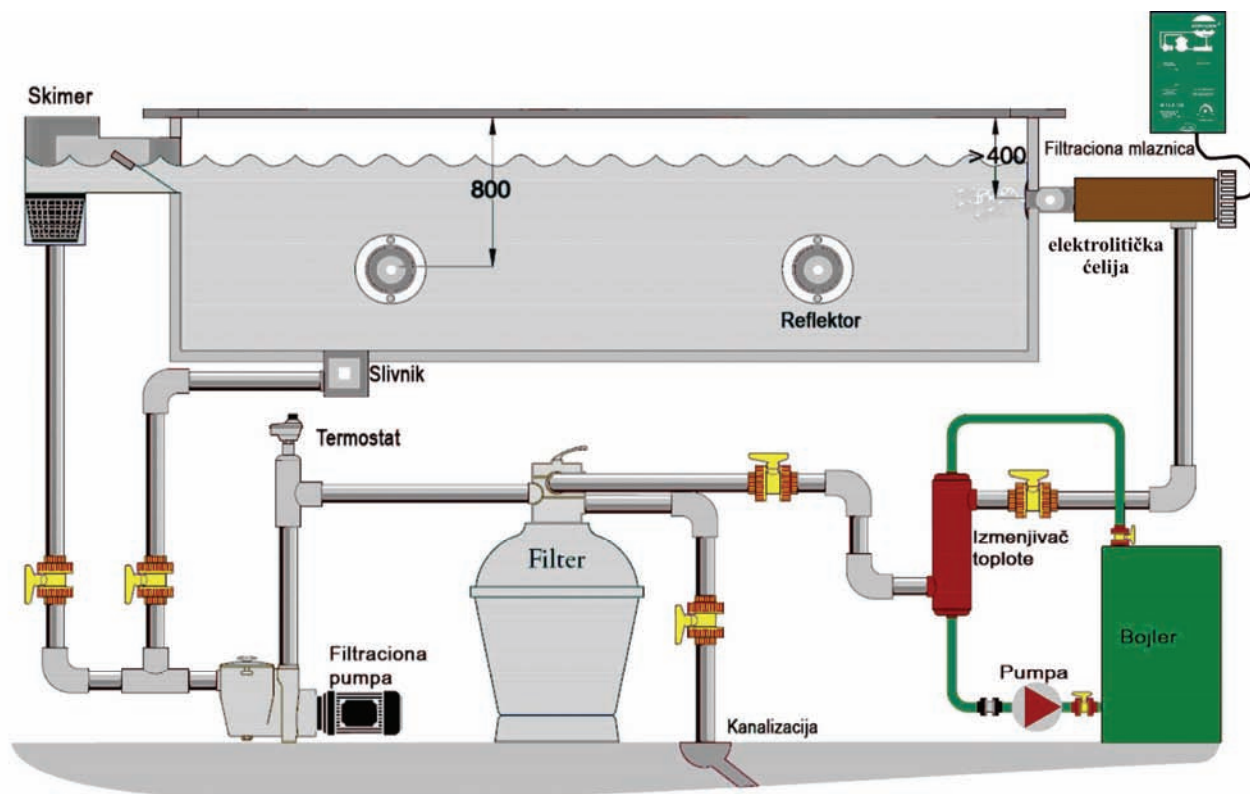
#### ЗАКЉУЧАК

На основу експериментално испитаног ефекта температуре термичке обраде, састава и дебљине

активне RuO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> превлаке на њену каталитичку активност, јонселективност и корозиону стабилност у процесу добијања активног хлора електролизом разблажених раствора натријум-хлорида одређене су оптималне вредности параметара термичког формирања чврстог раствора оксида рутенијума и титана. Најбоља електрохемијска својства имају нанокристакне превлаке чврстог раствора рутилне структуре, састава 40 mol% RuO<sub>2</sub>, 60 mol% TiO<sub>2</sub>, добијене на 500 °С. Превлаке су компактне и адхерентне, дебљине 10 до 15 g m<sup>-2</sup> са кристалима просечних димензија 26 nm. Установљен је и ефекат кинетичких и оперативних параметара електрохемијског процеса добијања активног хлора на искоришћење струје и енергије по активном хлору. На основу добијених резултата утврђене су оптималне вредности технолошких параметара процеса производње активног хлора. Свеобухватна истраживања резултирала су конструкцијом различитих типова постројења за производњу активног хлора.

#### ЗАХВАЛНИЦА

Аутори се захваљују Министарству просвете, науке и технолошког развоја Републике Србије на финансијској помоћи током израде овог рада (Пројекат број 172 057).



Слика 7. Шема рецикулационог уређаја за производњу активног хлора.  
Figure 7. A schematic of a recirculating device for active chlorine generation.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] M. Jakšić, B. Nikolić, M. Spasojević, Die Grundlagem der optimalen Auslegung von Chloratzellen, Teil II, Chem. Technol. **27** (1975) 534–538.
- [2] I. Roušar, V. Cezner, J. Nejevska, M. Jakšić, M. Spasojević, B. Nikolić, Calculation of local current densities and terminal voltage for a monopolar sandwich electrolyser: application to chlorate cells, J. Appl. Electrochem. **7** (1977) 427–435.
- [3] M.D. Spasojević, N.V. Krstajić, M.M. Jakšić, Optimization of an anodic electrocatalyst: RuO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> on titanium, J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ. **31** (1983) 77–94.
- [4] N. Krstajić, M. Spasojević, M. Jakšić, A selective catalyst for titanium anodes: Development and optimization, I Catalyst structure, Activity and durability, J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ. **32** (1984) 19–28.
- [5] M. Spasojević, N. Krstajić, M. Jakšić, A selective catalyst for titanium anodes: Development and optimization, II Selectivity features, J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ. **32** (1984) 29–36.
- [6] N. Krstajić, M. Spasojević, R. Atanasoski, Lanthanum-molybdenum coating for hydrogen evolution on titanium, J. Appl. Electrochem. **14** (1984) 131–134.
- [7] M. Spasojević, N. Krstajić, P. Despotov, R. Atanasoski, K. Popov, The evolution of hydrogen on cobalt-molybdenum coating: polarization characteristics, J. Appl. Electrochem. **14** (1984) 265–266.
- [8] N.V. Krstajić, M. Spasojević, M. Jakšić, A selective catalyst for titanium anodes, J. Mol. Catalys. **38** (1986) 81–88.
- [9] N. Krstajić, V. Nakić, M. Spasojević, Hypochlorite production. I. A model of the cathodic reactions, J. Appl. Electrochem. **17** (1987) 77–81.
- [10] N. Krstajić, V. Nakić, M. Spasojević, Hypochlorite production II. Direct electrolysis in a cell divided by an anionic membrane, J. Appl. Electrochem. **21** (1991) 637–641.
- [11] M. Spasojević, N. Krstajić, M. Jakšić, Electrocatalytic optimization of faradaic yields in the chlorate cell process, Surf. Technol. **21** (1984) 19–26.
- [12] Lj. Gajić-Krstajić, T. Lj. Trišović, N.V. Krstajić, Spectrophotometric study of the anodic corrosion of Ti/RuO<sub>2</sub> Electrode in acid sulfate solution, Corr. Sci. **46** (2006) 65–74.
- [13] M.M. Jakšić, B.Ž. Nikolić, Die Grundlagen der optimalen Auslegung von Chloratzellen, Teil I, Chem. Technol. **27** (1975) 158/.
- [14] M.M. Jakšić, A.R. Despić, I.M. Čonka, B.Ž. Nikolić, Studies on Chlorate Cell Process, J. Electrochem. Soc. **116** (1969) 1316.
- [15] M.M. Jakšić, A.R. Despić, I.M. Čonka, B.Ž. Nikolić, Studies on chlorate cell process, V. Theory and practice of a modified technology for electrolytic chlorate production, J. Electrochem. Soc. **117** (1970) 414.
- [16] M.M. Jakšić, B.Ž. Nikolić, D.M. Karanović, C.R. Milovanović, Studies on chlorate cell process, J. Electrochem. Soc. **116** (1969) 394.
- [17] M.M. Jakšić, Mass transfer and optimization of faradaic yields in chlorate cell process Electrochim. Acta **21** (1976) 1127–1136.
- [18] V.V. Panić, V.M. Jovanović, S.I. Terzić, M.W. Barsonm, V.D. Jović, A.B. Dekanski, The properties of electroactive ruthenium oxide coatings supported by titanium-based ternary carbides, Surf. Coat. Technol. **202** (2007) 319.
- [19] V. Panić, A. Dekanski, S. Milonjić, R. Atanasoski, B. Nikolić, The influence of the aging time of RuO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> sols on the electrochemical properties and behavior for the chlorine evolution reaction of activated titanium anodes obtained by the sol-gel procedure, Electrochim. Acta **46** (2000) 415–421.
- [20] V. Panić, A. Dekanski, V.B. Mišković-Stanković, S. Milonjić, B. Nikolić, On the deactivation mechanism of RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>/Ti anodes prepared by the sol-gel procedure, J. Electrional. Chem. **579** (2005) 67–76.
- [21] V.V. Panić, T.R. Vidaković, A.B. Dekanski, V.B. Mišković-Stanković, B.Ž. Nikolić, Capacitive properties of RuO<sub>2</sub>-coated titanium electrodes prepared by the alkoxide ink procedure, J. Electroanal. Chem. **609** (2007) 120–128.
- [22] V. Panić, A. Dekanski, G. Wang, M. Fedoroff, S. Milonjić, B. Nikolić, Morphology of RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> coatings and TEM characterization of oxide sols used for their preparation, J. Colloid Interf. Sci. **263** (2003) 68–73.
- [23] A.B. Đorđević, B.Ž. Nikolić, I.V. Kadija, A.R. Despić, M.M. Jakšić, Kinetics and mechanism of electrochemical oxidation of hypochlorite ions, Electrochim. Acta **18** (1973) 465–471.
- [24] V.V. Panić, A. Dekanski, S.K. Milonjić, R.T. Atanasoski, B.Ž. Nikolić, RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> coated titanium anodes obtained by the sol-gel procedure and their electrochemical behaviour in the chlorine evolution reaction, Coll. Surf., A **157** (199) 269–274.
- [25] V.M. Jovanović, A. Dekanski, P. Despotov, B.Ž. Nikolić, R.T. Atanasoski, The roles of the ruthenium concentration profile, the stabilizing component and the substrate on the stability of oxide coatings, J. Electroanal. Chem. **339** (1992) 147–165.
- [26] M.D. Spasojević, N.V. Krstajić, M.M. Jakšić, Structure properties and optimization of an anodic electrocatalyst: RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> on titanium, J. Mol. Catalys. **40** (1987) 881–885.
- [27] M. Spasojevic, M. Jaksic, N. Krstajic, R. Atanasoski, Advances in the chlorate cell process, B.C.D., Athens, 1980.
- [28] N. Krstajic, M. Spasojevic, M.M. Jaksic, I. Rousar, V. Cezner, Design and optimization of voltage and faradaic yields in bipolar cells for sea water electrolysis. CHISA, Praha, 1981
- [29] Lj.Gajić-Krstajić, N. Krstajić, N. Trišović, T. Trišović, Univerzalni šaržni uređaj za elektrohemijsku proizvodnju aktivnog hlora – hipohlorita, patent YU 659 MP, 2004.
- [30] N. Trišović, Lj. Gajić-Krstajić, T. Trišović, Aparat za proizvodnju aktivnog hlora, patent YU 716 MP, 2005.
- [31] T. Trišović, S. Gojković, M. Spasojević, B. Grgur, Modularni protočni elektrohemijski reaktor, P-2005/0349.



**SUMMARY****DEVELOPMENT OF RuO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> TITANIUM ANODES AND A DEVICE FOR *IN SITU* ACTIVE CHLORINE GENERATION**Miroslav D. Spasojević<sup>1</sup>, Tomislav Lj. Trišović<sup>1,2</sup>, Lenka Ribić-Zelenović<sup>1</sup>, Pavle M. Spasojević<sup>3</sup><sup>1</sup>*University of Kragujevac, Faculty of Agronomy Čačak, Serbia*<sup>2</sup>*Institute of Technical Sciences of the Serbian Academy of Sciences and Arts, Belgrade, Serbia*<sup>3</sup>*University of Belgrade, Faculty of Technology and Metallurgy Belgrade, Serbia*

(Scientific paper)

Chlorine is used worldwide for water disinfection purposes. However, due to its toxicity the EU has imposed a set of standards that must be applied when transporting and storing chlorine. In Serbia, numerous studies have been conducted attempting to develop the technology for the generation of active chlorine disinfectant, but with a non-toxic aqueous solution of sodium chloride as the raw material. This study provides an overview of the titanium anodes activated by thermally obtained solid solution of ruthenium and titanium oxide development. It also presents new findings on the effect of the temperature of thermal treatment, the composition, the thickness of an active coating on its microstructural properties, and consequently on the catalytic activity, ion selectivity, and corrosion stability during active chlorine generation through the electrolysis of dilute sodium chloride solutions at room temperature. The study also evaluates the effect of the kinetic and operational parameters of the electrochemical process of active chlorine generation on both current and energy efficiencies. The results obtained were used to determine optimal values of technological parameters of the production process. This comprehensive research resulted in the construction of different types of remote-controlled and fully automated active chlorine generating plants.

*Keywords:* Disinfection • Active chlorine  
• Anode