

УДК 544.65+661.43

*Д.В. Гиренко, А.Б. Величенко***СИНТЕЗ НИЗКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ ГИПОХЛОРИТА НАТРИЯ В ЭЛЕКТРОЛИЗЕРАХ БЕЗ РАЗДЕЛЕНИЯ МЕЖЭЛЕКТРОДНОГО ПРОСТРАНСТВА**

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепр

С целью создания высокоэффективных устройств для получения низкоконцентрированных высокочистых растворов гипохлорита натрия изучены основные закономерности процессов, протекающих при электрохимическом синтезе NaClO в системах с неразделенным межэлектродным пространством. Предложена методика пиролитического нанесения на титановую подложку воспроизводимых композиционных покрытий на базе SnO_2 легированных Ru, Pd, Pt. Показано, что оптимальным электрокатализатором для синтеза гипохлорита натрия является покрытие на основе SnO_2 , легированного одновременно палладием (5–15 ат.%) и платиной (5–10 ат.%). На данных анодах при плотностях тока 40–100 mA/cm^2 выход по току ионов гипохлорит составляет не менее 90%, выход по току хлората не более 1,3%. Для минимизации скорости накопления хлоратов электролиз необходимо проводить в условиях перемешивания, однако, интенсивность должна быть минимальной. В качестве материала катода наиболее целесообразно использовать титан марки ВТ1-0. Для уменьшения потерь гипохлорита за счет его восстановления на катоде катодная плотность тока должна составлять 40–80 mA/cm^2 , а объемная плотность тока не должна превышать 1,5 A/dm^3 .

Ключевые слова: гипохлорит натрия, электролиз, синтез, низкоконцентрированные растворы, анод.

Введение

Высокочистые низкоконцентрированные растворы (0,01–0,10%) гипохлорита натрия (ГХН), содержащие дополнительно до 3% хлорида натрия находят применение в медицине и ветеринарии, а также в неорганическом и органическом синтезе [1]. Получение таких растворов является сложной задачей, которая может быть решена с использованием как химических, так и электрохимических методов. Для химического синтеза ГХН необходимо располагать высокочистым газообразным хлором и раствором NaOH без посторонних примесей (в том числе карбонатов). Получаемые в абсорбере растворы требуют существенной корректировки рН. Такой метод получения растворов ГХН достаточно сложно реализовать в компактном, простом в использовании и безопасном устройстве. Электрохимический способ, основанный на электролизе растворов хлорида натрия, лишен приведенных недостатков и позволяет получать растворы с заданной концентрацией активного хлора в достаточно компактных уста-

новках-электролизерах.

Особенностью растворов ГХН является наличие в качестве примеси хлоратов, которые образуются как в процессе синтеза ГХН, так и накапливаются при хранении растворов. Зачастую в получаемых растворах содержание хлоратов может быть сопоставимым с концентрацией ГХН [2]. Наличие более высоких концентраций хлоратов обусловлено, в основном, как недостатками технологии их получения, так и наличием примесей в исходном растворе NaCl . К примесям, которые способствуют накоплению хлоратов в процессе синтеза, относятся карбонаты [3]. Ионы группы железа являются эффективными катализаторами разложения гипохлорита, что приводит к быстрому уменьшению концентрации ГХН и росту содержания хлората во времени [4]. Загрязнение растворов ГХН хлоратами существенно ограничивает область их применения, особенно в медицине и ветеринарии. Действуя как яды крови, хлораты переводят гемоглобин в метгемоглобин, вызывая распад красных кровяных телец [5].

Синтез растворов гипохлорита натрия может быть осуществлен в электролизерах с разделенным и неразделенным межэлектродным пространством. Оба способа имеют свои достоинства и недостатки. Отсутствие диафрагмы упрощает и удешевляет конструкцию электролизера, однако при этом происходит частичная потеря гипохлорита натрия из-за его восстановления на катоде. Наличие диафрагмы позволяет получать растворы с более высокой концентрацией активного хлора, однако существенное уменьшение рН в анодном пространстве и, как следствие, образование молекулярного хлора требует применение дорогостоящих ионселективных мембран или принудительного подщелачивания анолита с целью поддержания его рН на уровне 8,0–9,0.

При создании компактных установок для синтеза растворов гипохлорита натрия наиболее целесообразной является схема их реализации без разделения межэлектродного пространства. При этом, оптимизируя условия проведения процесса, можно добиться получения высококачественных растворов гипохлорита натрия с высоким выходом по току основного продукта и минимально загрязненных примесями хлоратов.

В связи с этим в данной работе рассмотрены основные закономерности процессов, протекающих при синтезе NaClO , с целью создания высокоэффективных, компактных и недорогих установок получения высококачественных растворов ГХН.

Методика эксперимента

Реактивы, применяемые для исследований имели квалификацию чистоты «ч.д.а.» и «х.ч.». Все растворы готовили на бидистиллированной воде.

Каталитические покрытия наносили методом пиролиза на предварительно обезжиренную в 4 М NaOH и протравленную в 10% растворе щавелевой кислоты титановую (BT1-0) пластину площадью 5 см^2 в соответствии с методикой, приведенной в [6].

Поверхность получаемых покрытий изучали методом рентген-фотоэлектронной спектроскопии (РФС) на электронном спектрометре Quanter II, (Physical Electronics, USA) оснащенным AlK_α источником монохроматического рентгеновского излучения (1486,6 эВ, 15 кВ, 25 Вт). РФС спектры были получены на образцах, которые были предварительно поляризованы в растворе 0,5 М NaClO_4 +0,15 М NaCl при анодной плотности тока 40 mA/cm^2 в течение 60 мин, отмыты бидистиллированной водой, а затем

высушены при температуре 25°C . Содержание легирующей добавки в поверхности, рассчитанное из РФС спектров приведено в ат.% в скобках после символа соответствующего элемента, например, $\text{Ti/SnO}_2\text{-Pd}(12)\text{-Pt}(8)$.

Поляризационные измерения проводили с помощью потенциостата ПИ-50-1 и программатора ПР8 в термостатируемой ячейке. Все потенциалы в статье приведены относительно насыщенного хлорсеребрянного электрода сравнения.

Каталитическую активность полученных анодов (5 см^2) по отношению к реакции синтеза гипохлорита натрия оценивали в условиях электролиза раствора 0,3 М NaCl объемом 300 мл в ячейке без диафрагмы с Ti-катодом (1 см^2). Продолжительность электролиза составляла 40 мин при температуре 20°C . Анодная плотность тока 60 mA/cm^2 . Перемешивание осуществлялось магнитной мешалкой.

Изучение закономерностей процессов, протекающих непосредственно на катоде и аноде, проводили в ячейке с диафрагмой при поддержании рН путем добавления в электродное пространство с необходимой объемной скоростью из микробюретки раствора 2 М NaOH или 2 М HCl . Электродные пространства отделены друг от друга диффузионной полиэтиленовой диафрагмой Daramic HP 200.

Концентрацию NaClO и NaClO_3 в получаемых растворах определяли методом йодометрического титрования [7]. Стандартное отклонение при определении концентрации гипохлорита натрия не превышает $\pm 3 \text{ мг/л}$, а для хлората натрия $\pm 2 \text{ мг/л}$. При этом стандартные отклонения для выходов по току (в %) составляют для гипохлорита $\pm 1,0$, для хлората $\pm 0,5$.

Результаты и обсуждение

Материал анода

Электрохимический синтез гипохлорита натрия может быть реализован на различных малоизнашивающихся анодах: платине, платинированном титане, композитах на основе оксидов титана, олова и металлов платиновой группы. В качестве анодных материалов с высоким выходом по току гипохлорита натрия также хорошо зарекомендовали себя покрытия на основе диоксида свинца и оксида кобальта ($\text{CoO}\cdot\text{Co}_2\text{O}_3$) [8], однако, возможная коррозия таких покрытий существенно ограничивает их применение при получении высококачественных растворов ГХН, в том числе растворов для медицины и ветеринарии. Кроме того, ионы кобальта являются одним из наиболее активных ката-

лизаторов разложения гипохлорита, что снижает стабильность таких растворов. Наилучшим образом зарекомендовавший себя для синтеза хлора, ОРТА не пригоден для электролиза растворов с низкой концентрацией Cl^- из-за побочного процесса выделения кислорода [9]. Частичная или полная замена диоксида рутения на диоксид иридия позволяет решить проблему коррозионной стойкости покрытий, однако, существенно увеличивает стоимость таких анодов.

В последнее время существует практический интерес к анодным материалам на основе SnO_2 , который обусловлен их высокой химической устойчивостью, как в кислых, так и щелочных растворах и довольно высокой электрокаталитической активностью в реакциях с переносом кислорода [10]. Для увеличения электропроводности диоксида олова (чистый SnO_2 – полупроводник с шириной запрещенной зоны 3,6 эВ) его модифицируют различными веществами (сурьмой, фтором и др.), которые являются донорами электронов [11]. Перспективным является также создание композиционных покрытий на основе SnO_2 и оксидов металлов платиновой группы. Такие покрытия обладают высокой коррозионной устойчивостью и в тоже время являются безопасными для проведения на них синтеза медицинских и ветеринарных препаратов.

Как показал предварительный эксперимент, покрытие на базе SnO_2 , модифицированное палладием, более высокую электрокаталитическую активность по сравнению с материалами на основе TiO_2 (табл. 1). На аноде $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Pd}(19)$ выход по току NaClO составил 89%, а на аноде $\text{Ti}/\text{TiO}_2\text{-Pd}(21)$ – 81%.

Многослойные SnO_2 -покрытия, модифицированные платиной и палладием, наносили пиролитически непосредственно на титановую подложку. В процессе формирования первых оксидных слоев происходит существенное окисление титановой подложки. Особенно активно этот процесс протекает при температурах пиролиза выше 450–500°C. При этом снижается адгезия к подложке и растет переходное сопротивление, обусловленное формированием оксидного слоя на поверхности титана. В связи с этим перед нанесением основного покрытия наносили подслой (2 слоя) $\text{TiO}_2\text{-PtO}_x$. Раствор для нанесения подслоя готовили путем смешивания в соотношении 1:4 TiCl_4 и $\text{n-C}_4\text{H}_9\text{OH}$. В полученный алкоголь вводили раствор $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в HCl (конц.). Термообработку первого слоя проводили в течение 3 мин, а второго в течении

5 мин при температуре 400–420°C.

В качестве базового покровного раствора (БПР) использовали раствор, который получали путем растворения эквивалентного количества SnCl_4 в n-бутаноле . Для модифицирования покрытий в БПР вводили расчетные количества добавок (RuCl_3 , $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, PdCl_2), которые предварительно растворяли в HCl (конц.).

Слой наносили кистью с последующей сушкой при температуре 80–90°C в течение 10 мин. Далее следовала термическая обработка в муфельной печи в течении 5 мин при температуре 450°C. После нанесения 10 слоев проводили термообработку в течение 20 мин при 500°C. Для удаления из покрытия остатков покровного раствора электрод поляризовали в 0,3 М NaCl в течение 30 мин при $i=50$ mA/cm^2 . Далее анод отмывали бидистиллированной водой, сушили при температуре 80–90°C и подвергали финальной термообработке 20 мин при 500°C. Предложенная оригинальная методика позволяет осаждать компактные, однородные, матовые покрытия с высокой адгезией к подложке. При легировании платиной покрытия имеют темно-серый, а палладием – черный цвет.

На рис. 1 приведены гальваностатические поляризационные кривые в 0,5 М NaClO_4 , полученные на металлической платине и покрытиях на базе SnO_2 , легированных металлами платиновой группы (Pt , Ru , Pd). Как следует из рисунка, изменяя природу и содержание легирующего элемента, можно в достаточно широком диапазоне (более 500 мВ) изменять перенапряжение реакции выделения кислорода (РВК). Минимальная поляризация наблюдается на образце, содержащем 15 ат. % Ru , а максимальная – на металлической платине и покрытиях SnO_2 , легированных только Pt (до 1,0 ат. %). При увеличении концентрации Pt в покрытии сначала наблюдается уменьшение поляризации электрода, а при содержании Pt в покрытии более 10 ат. % поляризация перестает существенно изменяться.

Как следует из рис. 1, по перенапряжению РВК легирующие элементы в покрытии на основе SnO_2 можно расположить в следующий ряд: $\text{Ru} < \text{Pd} < \text{Pt}$. Причем, модифицируя несколькими металлами одновременно и варьируя их содержание в покрытии, можно целенаправленно влиять на перенапряжение реакции выделения кислорода (рис. 2).

Введение в фоновый раствор дополнительно 0,5 М NaCl приводит к уменьшению влияния природы допирующего элемента на вели-

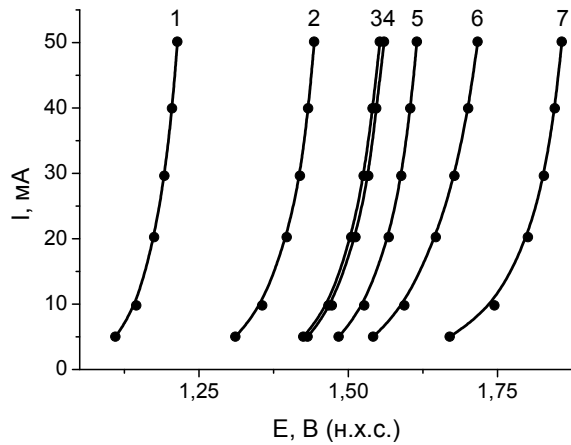


Рис. 1. Поляризационные кривые в 0,5 М NaClO_4 (рН 8,4) на анодах (2 см^2): 1 – $\text{Ti/SnO}_2\text{-Ru}$ (16); 2 – $\text{Ti/SnO}_2\text{-Pd}$ (19,5); 3 – $\text{Ti/SnO}_2\text{-Pt}$ (26); 4 – $\text{Ti/SnO}_2\text{-Pt}$ (13); 5 – $\text{Ti/SnO}_2\text{-Pt}$ (2,5); 6 – $\text{Ti/SnO}_2\text{-Pt}$ (0,9); 7 – Pt

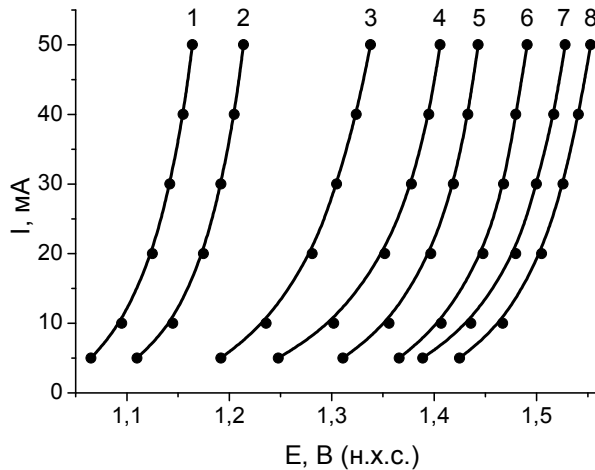


Рис. 2. Поляризационные кривые в 0,5 М NaClO_4 (рН 8,4) на анодах (2 см^2): 1 – $\text{Ti/SnO}_2\text{-Ru}$ (16); 2 – $\text{Ti/SnO}_2\text{-Ru}$ (14)–Pt(18); 3 – $\text{Ti/SnO}_2\text{-Ru}$ (11)–Pd(3,2)–Pt(16); 4 – $\text{Ti/SnO}_2\text{-Ru}$ (4)–Pt(9); 5 – $\text{Ti/SnO}_2\text{-Pd}$ (19,5); 6 – $\text{Ti/SnO}_2\text{-Pd}$ (12)–Pt(8); 7 – $\text{Ti/SnO}_2\text{-Pd}$ (4)–Pt(7); 8 – $\text{Ti/SnO}_2\text{-Pt}$ (13)

чину поляризации электрода при заданной плотности тока. При этом минимальной поляризацией обладают покрытия, легированные только рутением и палладием. Дополнительное введение платины несколько увеличивает поляризацию электрода. При этом изменения величины поляризации, в зависимости от содержания легирующих элементов, для всех образцов находится в пределах 30 мВ. Вследствие близких потенциалов, на рис. 3 приведены лишь некоторые из наиболее отличающихся друг от друга кривых, полученных на электродах SnO_2 леги-

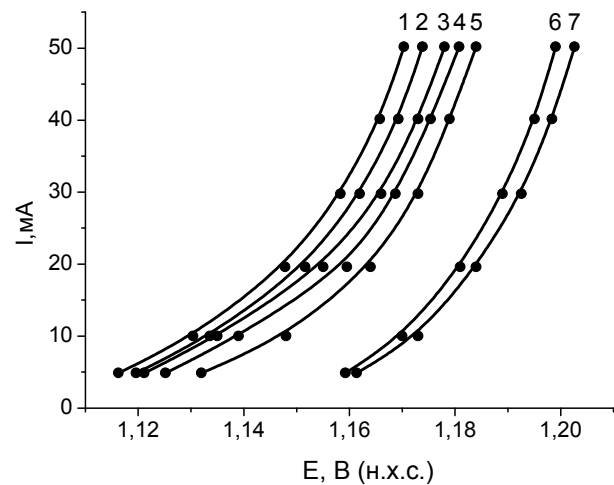


Рис. 3. Поляризационные кривые в 0,5 М $\text{NaClO}_4 + 0,5 \text{ М NaCl}$ (рН 8,4) на анодах (2 см^2): 1 – $\text{Ti/SnO}_2\text{-Ru}$ (16); 2 – $\text{Ti/SnO}_2\text{-Pd}$ (19,5); 3 – $\text{Ti/SnO}_2\text{-Pd}$ (12)–Pt(8); 4 – $\text{Ti/SnO}_2\text{-Pd}$ (4)–Pt(7); 5 – $\text{Ti/SnO}_2\text{-Ru}$ (11)–Pd(3,2)–Pt(16); 6 – $\text{Ti/SnO}_2\text{-Pt}$ (26); 7 – $\text{Ti/SnO}_2\text{-Pt}$ (13)

рованных Ru, Pd и Pt.

Приведенные вольтамперные зависимости были сопоставлены с результатами электролиза раствора 0,3 М NaCl . В табл. 1 продемонстрировано влияние природы и содержания легирующей добавки в покрытии SnO_2 на выходы по току гипохлорита и хлората. Следует отметить, что приведенные в табл. 1 и далее выходы по току (ВТ) являются интегральными за время проведения электролиза, которое указано в названии таблицы. Для сравнения в табл. 1 также приведены данные, полученные на металлической платине и коммерческом аноде $\text{Ti/TiO}_2\text{-IrO}_2$. Как следует из анализа данных табл. 1, максимальные выходы по току гипохлорита натрия наблюдаются на анодах с покрытием на основе SnO_2 , легированных одновременно палладием и платиной. Данные покрытия характеризуются относительно высокими перенапряжения выделения кислорода в 0,5 М NaClO_4 и относительно низкими в присутствии 0,5 М NaCl (рис. 2, 3). Для электрода, легированного только палладием, наблюдается несколько меньшая поляризация, как в хлорид содержащем растворе, так и в фоне, а также более низкий ВТ(NaClO). На анодах, содержащих рутений, наблюдается низкие ВТ гипохлорита и хлората. Для электродов, легированных только платиной, высокое перенапряжение выделения кислорода и высокие значения поляризации в присутствии хлорид иона приводит к низкому ВТ гипохлорита и высокому ВТ хлората.

Исходя из приведенных данных, для эффективного синтеза гипохлорита необходимы покрытия с заданной селективностью, которая определяется соотношением каталитической активности по отношению к реакции выделения кислорода и окислению ионов Cl^- . В хлоридсодержащих растворах поляризация электродов должна быть минимальная, а перенапряжение выделения кислорода в фоне – максимальным. Однако необходимо учитывать, что с увеличением перенапряжения выделения кислорода существенно начинает расти скорость образования хлората, что характерно, как для покрытий SnO_2 , легированных только платиной, так и для металлической платины (табл. 1).

Таблица 1

Выход по току NaClO и NaClO_3 при электролизе в 0,3 М NaCl (рН 8,5) на различных анодах. Плотность тока 60 мА/см². Продолжительность электролиза 40 мин

Анод	ВТ(NaClO), %	ВТ(NaClO_3), %
Ti/SnO ₂ -Pt(5)-Pd(10)	95	1,2
Ti/SnO ₂ -Pt(8)-Pd(12)	95	1,1
Ti/SnO ₂ -Pt(9)-Pd(5)	93	1,1
Ti/SnO ₂ -Pt(7)-Pd(6)	92	1,1
Ti/SnO ₂ -Pd(19)	89	1,0
Ti/SnO ₂ -Pt(9)-Ru(4)	84	1,2
Ti/TiO ₂ -IrO ₂ (19)	82	0,9
Ti/TiO ₂ -Pd(21)	81	1,2
Ti/SnO ₂ -Ru(16)	67	0,3
Ti/SnO ₂ -Pt(33)	65	5,0
Ti/SnO ₂ -Pt(18)-Ru(14)	63	0,5
Ti/SnO ₂ -Pt(19)	59	5,5
Ti/SnO ₂ -Pt(3)	56	7,1
Pt	35	10,6

Таким образом, оптимальным электрокатализатором для синтеза гипохлорита натрия является покрытие на основе SnO_2 , легированного одновременно палладием (5–15 ат.%) и платиной (5–10 ат.%). При этом их каталитическая активность практически не зависит от концентраций легирующих элементов, что позволяет получать аноды с воспроизводимыми свойствами методом пиролиза. Установлено, что при суммарном содержании легирующих элементов не более 20–25 ат.% покрытия обладают хорошей адгезией и коррозионной стойкостью при высоких анодных плотностях тока вплоть до 200 мА/см². Каждый образец проработал при анодной плотности тока 100 мА/см² более 100 ч без изменения каталитической активности и

признаков коррозионного разрушения. Аноды с покрытиями на базе SnO_2 , легированного палладием и платиной, превосходят коммерческий аналог $\text{Ti/TiO}_2\text{-IrO}_2$ не только по электрокаталитической активности, но и по себестоимости.

Материал катода

Для синтеза растворов гипохлорита натрия в электролизерах без разделения межэлектродного пространства катод, наряду с требуемыми электрохимическими свойствами, должен обладать высокой коррозионной стойкостью в хлорид- и гипохлоритсодержащих средах. К материалам с такими свойствами относятся: титан, титан с электролитическим или пиролитическим покрытием на основе металлов платиновой группы, легированная нержавеющая сталь коррозионно-устойчивая в хлоридных средах (12X18H10T, 08X18H10T, 08X22H6T). Никель нежелательно использовать в качестве катода при синтезе растворов гипохлорита натрия в бездиффузионном электролизере, вследствие его интенсивного коррозионного разрушения в присутствии ClO^- .

Материал катода оказывает существенное влияние на перенапряжение восстановления ионов гипохлорита (рис. 4). Так, например, на платине начало роста тока, соответствующее восстановлению ClO^- , наблюдается при +0,3 В, на стали и никеле при –0,25 В, а на титане (ВТ1-0) при –0,8 В. Необходимо отметить, что каталитическая активность катода по отношению к рассматриваемому процессу зависит от состояния поверхности. Так, например, в зависимости от способа подготовки платинового электрода потенциал волны восстановления ClO^- может изменяться на 200 мВ при незначительном изменении перенапряжения выделения водорода.

Изменяя площадь катода в гальваностатических условиях электролиза, можно проводить реакцию восстановления ClO^- , как в кинетической, так и в диффузионной области. Проведение процесса в диффузионной области может позволить снизить выход по току восстановления гипохлорита на катоде. Как следует из полученных на Pt электроде парциальных кривых выделения водорода и восстановления ClO^- (рис. 5), при увеличении плотности тока растет скорость выделения водорода, при практически постоянной скорости восстановления ионов гипохлорита, которая определяется величиной предельной плотности тока. При этом выход по току реакции восстановления ClO^- уменьшается. На рис. 5 приведены значения выхода по току реакции восстановления ионов гипохлори-

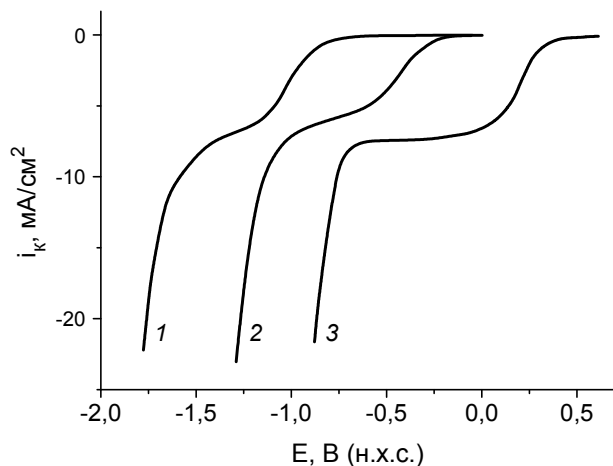


Рис. 4. Вольтамперограммы на титановом ВТ1-0 (1), стальном 12Х18Н10Т (2) и Pt (3), электродах ($S=0,3 \text{ см}^2$) в растворе 1 М NaClO₄+0,15 М NaCl+0,015 М NaClO при перемешивании электролита. Скорость развертки потенциала 1 мВ/с

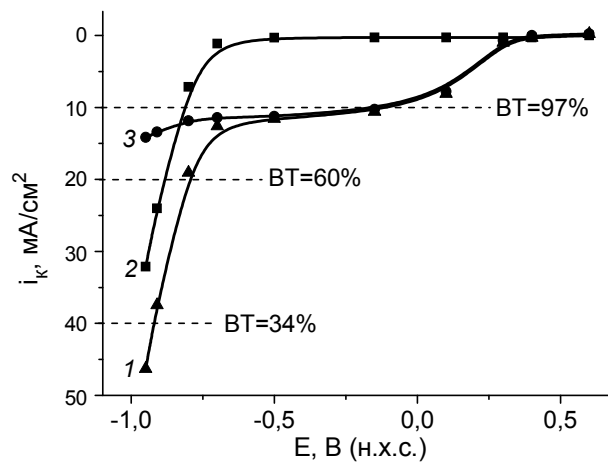


Рис. 5. Суммарная (1) и парциальные вольтамперные кривые выделения H₂ (2) и восстановления ClO⁻ (3) на Pt электроде в растворе 0,15 М NaCl+1,0 М NaClO₄+0,015 М NaClO в условиях перемешивания электролита. BT – выход по току восстановления ионов ClO⁻

та, рассчитанные из величин суммарного и парциального токов. Увеличение катодной плотности тока должно приводит к уменьшению потери гипохлорита натрия. Причем, наряду с гидродинамическими условиями, существенную роль должна играть реальная площадь поверхности электрода. На катоде с развитой поверхностью потери ГХН будут более существенными, чем на гладком электроде.

Эксперимент в ячейке с диафрагмой в условиях поддержания постоянной объемной плотности тока показал применимость выводов, сделанных на основании анализа вольтамперометрических измерений, к закономерностям восстановления гипохлорита натрия в условиях электролиза. Катодную плотность тока в эксперименте варьировали путем изменения геометрической площади поверхности катода при прочих постоянных условиях электролиза. Анализ экспериментальных данных показывает (табл. 2), что материал катода не оказывает существенного влияния на концентрацию ГХН. При этом увеличение плотности тока приводит к нивелированию влияния материала катода и к уменьшению выхода по току восстановления ClO⁻. При катодной плотности тока 10 мА/см² за 30 мин электролиза ВТ восстановления NaClO на платинированном титане составил более 85%, а при 40 мА/см² – менее 30%. Некоторое отличие в значениях ВТ восстановления ГХН при высоких габаритных плотностях тока для различных материалов вызвано, по-видимому, различиями в реальной поверхности катодов. Как

Таблица 2
Убыль концентрации (x) и выход по току реакции восстановления NaClO в ячейке с разделенным межэлектродным пространством в условиях поддержания pH 8,4 католита. Начальная концентрация NaClO 1090 мг/л. Ток 180 мА. Площадь катода 8,8 и 4,4 см². Продолжительность электролиза 30 мин. Перемешивание

Материал катода	C ₀ (NaClO)=1065 мг/л					
	i _к =20 мА/см ²			i _к =40 мА/см ²		
	C, мг/л	x, мг	BT, %	C, мг/л	x, мг	BT, %
Ti (про травленный HCl)	759,3	61,1	48,9	875	38,0	30,4
Ti (матовый)	750,0	63,0	50,4	871	38,8	31,0
Ti (полированный)	780,0	57,0	45,6	880	37,0	29,6
Сталь 12Х18Н10Т	802,7	52,5	41,9	885	36,0	28,8
Ti-Pt	796,0	53,8	43,0	890	35,0	28,0

следует из анализа результатов электролиза с титановым катодом (матовый и полированный), увеличение степени шероховатости поверхности приводит к росту скорости восстановления NaClO за счет уменьшения истинной плотности тока.

Катодная и объемная плотность тока

Рассмотрим синтез гипохлорита натрия в ячейке без диафрагмы. Такой процесс характеризуется рядом особенностей. Объемная концентрация ГХН определяется соотношением скоростей образования и дальнейшего его превращения на аноде и катоде. Скорость образования NaClO зависит от силы тока электролиза

и каталитической активности анодного материала. Как показано ранее [12], основной вклад (75–95%) в потерю ГХН вносит его восстановление на катоде и только 5–25% – окисление на аноде с образованием хлорита и хлората. Обычно для увеличения скорости накопления гипохлорита прибегают к увеличению силы тока и объемной плотности тока электролиза ($i_{об}$). Рост силы тока без изменения площади анода приводит к росту скорости образования хлоратов за счет увеличения плотностей тока [13]. Уменьшение объема электролита (увеличение $i_{об}$), при всех прочих постоянных условиях электролиза, не приводит к пропорциональному росту концентрации ГХН в растворе. Как следует из анализа табл. 3, при $i_A=40$ мА/см² и $i_K=20$ мА/см² уменьшение объема электролита в 2 раза (рост объемной плотности тока $i_{об}$ с 0,6 до 1,2 А/л) приводит к росту концентрации ГХН только на 49% с 450 до 670 мг/л, а при увеличении $i_{об}$ с 1,2 до 2,4 А/л концентрация ГХН увеличивается еще меньше с 670 до 850 мг/л, что составляет 27% от теоретического значения. При этом основная потеря ГХН происходит на катоде. Существенно снизить ВТ восстановления ГХН можно за счет увеличения катодной плотности тока. Так уменьшение площади катода в 4 раза приводит к существенному сокращению потерь NaClO: при $i_K=80$ мА/см² увеличение объемной плотности тока $i_{об}$ с 0,6 до 1,2 А/л вызывает рост концентрации ГХН уже на 86% с 462 до 855 мг/л, а при возрастании $i_{об}$ с 1,2 до 2,4 А/л концентрация ГХН увеличивается на 53% с 850 до 1300 мг/л (табл. 3).

Как известно [13,14], накопление хлоратов в процессе электролиза растворов NaCl протекает за счет: а) окисления на поверхности анода Cl⁻ до ClO₃⁻; б) окисление на аноде, доставляемых из объема ClO⁻, HClO; в) протекания окислительно-восстановительных реакций в объеме. Вклад того или иного пути образования хлората зависит от условий проведения процесса и материала анода. Если электролиз ведется без ди-

афрагмы, то в скорость накопления хлората свой вклад будет вносить его восстановление на катоде. Анализ кинетических данных по восстановлению хлората из раствора 9 г/л NaCl и 100 мг/л NaClO₃ в ячейке с разделенным межэлектродным пространством на Ti катоде в условиях перемешивания (ток 360 мА; площадь катода: 17,6; 8,8 и 4,4 см²; pH 8,4) показал, что заметное восстановление хлората начинается при катодных плотностях тока более 20 мА/см². При $i_K=20$ мА/см² убыль концентрации хлората натрия за 60 мин электролиза составила 5 мг/л; при 40 мА/см² – 16 мг/л, а при 80 мА/см² – 28 мг/л.

Для того чтобы продемонстрировать влияние объемной плотности тока на накопление NaClO₃ при электролизе раствора NaCl в ячейке без диафрагмы в качестве анода была взята платина, как анодный материал, на котором образуется ClO₃⁻ с достаточно высоким выходом по току (табл. 1). Изменение объемной плотности тока существенно влияет на концентрацию NaClO₃ в растворе. Так повышение $i_{об}$ с 0,6 до 2,4 А/л (при $i_A=40$ мА/см²; $i_K=20$ мА/см²) ведет к росту концентрации хлората в 4,8 раз с 84 до 405 мг/л. Это вызвано тем, что вместе с уменьшением объема электролита растет скорость синтеза хлората на аноде вследствие увеличения концентрации гипохлорита. При низкой объемной плотности тока ($i_{об}=0,6$ А/л) возрастание катодной плотности тока (с 20 до 80 мА/см²), с одной стороны, практически не влияет на концентрацию NaClO в объеме (рис. 5), а, с другой стороны, приводит к уменьшению концентрации NaClO₃ в 1,5 раз с 84 до 56 мг/л, что находится в удовлетворительном согласии с приведенными выше данными по восстановлению хлората натрия в ячейке с диафрагмой.

Таким образом, при электролизе растворов NaCl в электролизере без диафрагмы для минимизации потерь ГХН и уменьшения скорости накопления хлората, электролиз необходимо проводить при высоких катодных плотностях

Таблица 3

Влияние объемной плотности тока на кинетику накопления гипохлорита и хлората натрия в ячейке без разделения межэлектродного пространства. Анод Pt, катод Ti. Анодная плотность тока $i_A=40$ мА/см². Продолжительность электролиза 60 мин. Температура 20°C

Катодная плотность тока, мА/см ²	$i_{об}=2,4$ А/л		$i_{об}=1,2$ А/л		$i_{об}=0,6$ А/л	
	C(NaClO), мг/л	C(NaClO ₃), мг/л	C(NaClO), мг/л	C(NaClO ₃), мг/л	C(NaClO), мг/л	C(NaClO ₃), мг/л
20	850	405	670	289	450	84
40	1060	414	794	185	453	72
80	1300	421	850	176	462	56

тока. В гальваностатических условиях проведения электролиза все рассмотренные катодные материалы характеризуются близкой скоростью восстановления ионов гипохлорита. При этом материал катода будет оказывать влияние, в основном, на поляризацию и, соответственно, на величину напряжения на электролизере. Так при анодной и катодной плотности тока 60 mA/cm^2 на аноде $\text{Ti/SnO}_2\text{-Pt(8)-Pd(12)}$ энергозатраты на синтез 1 kg NaClO в случае использования титанового ВТ1-0 катода составляют $3,1 \text{ кВт}\cdot\text{ч/кг}$, для катода из стали 12Х18Н10Т $2,95 \text{ кВт}\cdot\text{ч/кг}$, а в случае применения платинированного титана $2,8 \text{ кВт}\cdot\text{ч/кг}$. При этом максимальная разница в энергозатратах между Ti и Ti-Pt катодами в пересчете на получение 1 л раствора гипохлорита натрия концентрацией 1 г/л составляет всего $0,3 \text{ Вт}\cdot\text{ч}$, что делает применение платинированного титана не целесообразным. Использование стального катода также не является оправданным с точки зрения высокой вероятности развития питтинговой коррозии в хлорид-гипохлоритных растворах в отсутствие поляризации [15]. Попадающие при этом в раствор продукты коррозии выступают катализаторами разложения гипохлорита [3].

Гидродинамические условия проведения процесса

На кинетику накопления гипохлорита и хлората при электролизе в бездиафрагменном электролизере также существенное влияние оказывает гидродинамический режим проведения процесса.

При электролизе в ячейке с диафрагмой при отсутствии принудительной конвекции на платиновом аноде выход по току гипохлорита со-

ставляет $42\text{--}47\%$, а выход по току хлората $8\text{--}10\%$. Проведение электролиза при минимальной скорости перемешивания электролита приводит к скачкообразному (в $1,4\text{--}1,5$ раза) росту концентрации гипохлорита и еще более существенному $2,5\text{--}3,0$ кратному уменьшению содержания хлората (рис. 6). Такое поведение обусловлено несколькими причинами. При отсутствии перемешивания происходит существенное подкисление прианодного пространства наряду с диффузионными ограничениями по доставке Cl^- к поверхности анода и отводу ClO^- в объем. Как показано ранее [3], уменьшение pH электролита приводит к уменьшению концентрации гипохлорита и росту скорости накопления хлората. Обеднение прианодного слоя хлорид-ионами также уменьшает $\text{VT}(\text{ClO}^-)$. В тоже время накопление в поверхностном слое ClO^- способствует увеличению скорости его дальнейшего окисления на аноде до хлорита и хлората. Даже незначительное перемешивание электролита приводит к уменьшению поверхностной концентрации ионов гипохлорита, что приводит к снижению скорости накопления хлората. При этом происходит рост $\text{VT}(\text{ClO}^-)$ за счет выравнивания pH и роста поверхностной концентрации Cl^- .

Как отмечалось выше, восстановление ClO^- на катоде контролируется стадией диффузии, что делает кинетику этого процесса зависимой от интенсивности перемешивания электролита. Проведение электролиза в ячейке с диафрагмой показало, что увеличение скорости движения электролита относительно электрода в два раза, приводит к росту выхода по току реакции восстановления гипохлорита на титановом катоде

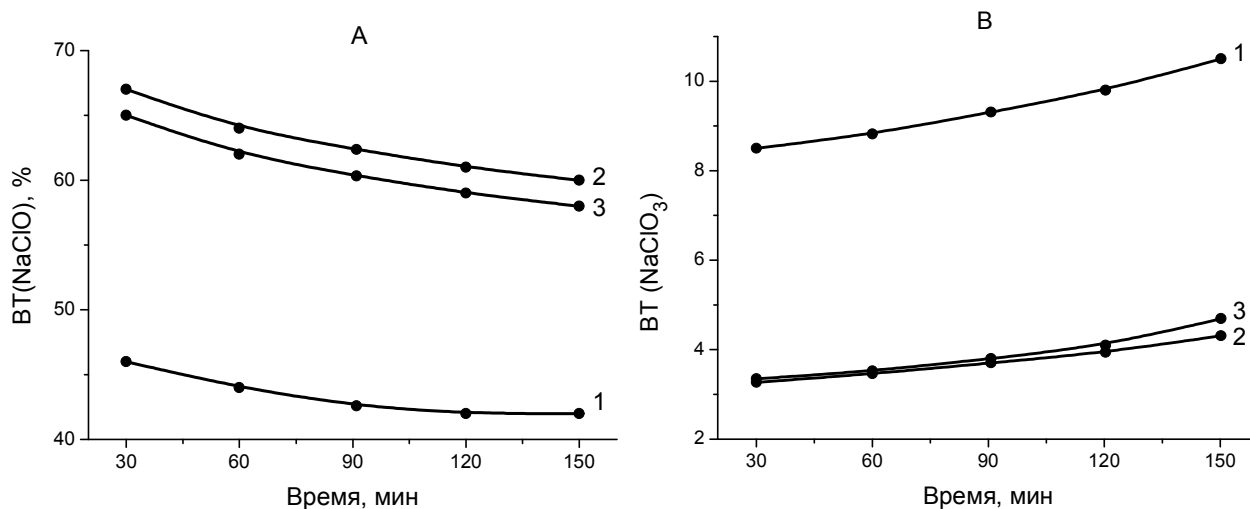


Рис. 6. Влияние интенсивности перемешивания раствора на выход по току гипохлорита (А) и хлората (В) при электролизе раствора $0,15 \text{ M NaCl}$ (pH 8,4) на платиновом аноде в ячейке с разделенным межэлектродным пространством при $i_A=40 \text{ mA/cm}^2$: 1 – без перемешивания; 2 – напряжение на мешалке 4 В ; 3 – 8 В

при $i_k=20$ мА/см² с 31 до 50%, а при $i_k=40$ мА/см² с 18 до 27%. Таким образом, для минимизации потерь гипохлорита на катоде, электролиз необходимо проводить при минимальной интенсивности перемешивания электролита.

В связи с тем, что окисление ионов гипохлорита на аноде и восстановление их на катоде протекают при диффузионном контроле, дальнейшее увеличение интенсивности перемешивания приводит к уменьшению интегрального выхода по току гипохлорита и росту ВТ хлората.

Таким образом, для минимизации превращения гипохлорита в хлорат на аноде и восстановления ионов гипохлорита на катоде электролиз целесообразно проводить при минимальной скорости движения раствора относительно электродов.

Выводы

Для синтеза высокочистых растворов гипохлорита натрия в бездиафрагменном электролизере необходимо:

1. Применять аноды, на которых реализуется высокий ВТ гипохлорита и максимально низкий ВТ хлората. Такими анодами может служить титан с пиролитическим покрытием на основе SnO₂, модифицированным одновременно палладием (5–15 ат.%) и платиной (5–10 ат.%). На таких электродах при анодных плотностях тока до 100 мА/см² реализуется выход по току гипохлорита не менее 90–95%.

2. Для минимизации потерь гипохлорита на катоде электролиз необходимо проводить при катодных плотностях тока не менее 40–60 мА/см². Особенно это важно при объемных плотностях тока более 0,6 А/дм³. При этом материал катода не оказывает существенного влияния на кинетику восстановления гипохлорита. В качестве катода наиболее рационально использовать титан или платинированный титан.

3. С целью уменьшения скорости образования ClO₃⁻ на аноде и уменьшения ВТ восстановления ClO⁻ на катоде электролиз необходимо проводить в условиях перемешивания электролита, однако, скорость движения электролита относительно электродов при этом должна быть минимальной.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Effects of a low concentration hypochlorous acid nasal irrigation solution on bacteria, fungi, and virus* / H.J. Kim, J.G. Lee, J.W. Kang, H.J. Cho // *Laryngoscope*. – 2008. – Vol.118. – P. 1862-1867.
2. *Величенко А.Б., Гиренко Д.В., Лукьяненко Т.В.* Растворы гипохлорита натрия для медицины и ветеринарии // *Вопр. химии и хим. технологии*. – 2006. – № 6. – P.160-164.
3. *Гиренко Д.В., Николенко Н.В., Величенко А.Б.* Электролиз разбавленных растворов NaCl в присутствии гидрокарбоната натрия в электролизере с диафрагмой // *Вопр. химии и хим. технологии*. – 2015. – № 3. – С.4-9.
4. *Sizeneva I., Kondrashova N.B., Val'tsifer V.A.* Spontaneous decomposition of industrially manufactured sodium hypochlorite solutions // *Russ. J. Appl. Chem.* – 2005. – No. 78. – P.541-545.
5. *Zerbini I., Ceretti E., Villarini M.* Evaluation of chlorite and chlorate genotoxicity using plant bioassays and in vitro DNA damage tests // *Water Res.* – 2008. – Vol.42. – P.4075-4082.
6. *Electrochemical generation of ferrate on SnO₂-Sb₂O₃/Ti electrodes in strong concentration basic condition* / C.-Z. Zhang, Z. Liu, F. Wu et al. // *Electrochem. Commun.* – 2004. – Vol.6. – No. 11. – P.1104-1109.
7. *Гиренко Д.В., Вашкевич Е.Ю., Николенко Н.В.* Определение микроколичеств хлоратов в растворах гипохлорита натрия медицинского назначения // *Вопр. химии и хим. технологии*. – 2016. – № 2. – С.24-29.
8. *Влияние анодного материала на процессы электрохимического синтеза растворов гипохлорита натрия* / Горбачев А.К., Бровин А.Ю., Тульский Г.Г., Ваулина Е.Н. // *Вопр. химии и хим. технологии*. – 2003. – № 1. – С.112-116.
9. *Cornell A., Hakansson B., Lindbergh G.* Ruthenium based DSA® in chlorate electrolysis /critical anode potential and reaction kinetics // *Electrochim. Acta.* – 2003. – Vol.48. – P.473-481.
10. *Active Ti/SnO₂ anodes for pollutants oxidation prepared using chemical vapor deposition* / P. Yao, X. Chen, H. Wu, D. Wang // *Surf. Coat. Technol.* – 2008. – Vol.202. – No. 16. – P.3850-3855.
11. *Adams B., Tian M., Chen A.* Design and electrochemical study of SnO₂-based mixed oxide electrodes // *Electrochim. Acta.* – 2009. – Vol.54. – P.1491-1498.
12. *Гиренко Д.В., Пилецкая А.А., Величенко А.Б.* Электролиз низкоконцентрированных растворов хлорида натрия в электролизере с неразделенным электродным пространством. Влияние концентрации NaCl // *Вопр. химии и хим. технологии*. – 2013. – № 3. – С.199-204.
13. *On the electrolysis of dilute chloride solutions: Influence of the electrode material on Faradaic efficiency for active chlorine, chlorate and perchlorate* / S. Neodo, D. Rosestolato, S. Ferro, A. De Battisti // *Electrochim. Acta.* – 2012. – Vol.80. – P.282-291.
14. *Jung Y.J., Baek K.W., Oh B.S.* An investigation of the formation of chlorate and perchlorate during electrolysis using Pt/Ti electrodes: the effects of pH and reactive oxygen species and the results of kinetic studies // *Water Res.* – 2010. – Vol.44. – P.5345-5355.
15. *Loto R.T.* Pitting corrosion evaluation of austenitic stainless steel type 304 in acid chloride media // *J. Mater. Environ. Sci.* – 2013. – Vol.4. – P.448-459.

Поступила в редакцию 27.03.2018

СИНТЕЗ НИЗЬКОКОНЦЕНТРОВАНИХ РОЗЧИНІВ НАТРІЮ ГІПОХЛОРИТУ В ЕЛЕКТРОЛІЗЕРАХ БЕЗ РОЗДІЛЕННЯ МІЖЕЛЕКТРОДНОГО ПРОСТОРУ

Д.В. Гиренко, О.Б. Веліченко

З метою створення високоефективних пристроїв для одержання низькоконцентрованих високочистих розчинів натрію гіпохлориту вивчені основні закономірності процесів, що протікають при електрохімічному синтезі NaClO в системах з нерозділеним міжелектродним простором. Запропоновано методику піролітичного нанесення на титанову основу композиційних покриттів на базі SnO_2 , які модифіковані Ru , Pd , Pt . Показано, що оптимальним електрокаталізатором для синтезу натрію гіпохлориту є покриття на основі SnO_2 , легового одночасно паладієм (5–15 ат.%) і платиною (5–10 ат.%). На цих анодах при густині струму 40–100 mA/cm^2 вихід за струмом гіпохлорит іона становить не менше 90%, вихід за струмом хлорату не більше 1,3%. Для мінімізації швидкості накопичення хлоратів електроліз необхідно здійснювати при не високій інтенсивності перемішування електроліту. Як матеріал катода найбільш доцільно використовувати титан марки ВТ1-0. Для зменшення втрат гіпохлориту за рахунок його відновлення на катоді катодна густина струму повинна становити 40–80 mA/cm^2 , а об'ємна густина струму не повинна перевищувати 1,5 A/dm^3 .

Ключові слова: натрію гіпохлорит, електроліз, синтез, низькоконцентровані розчини, анод.

SYNTHESIS OF LOW CONCENTRATION SOLUTIONS OF SODIUM HYPOCHLORITE IN AN ELECTROLYZER WITH UNDIVIDED ELECTRODE SPACE

D.V. Girenko, A.B. Velichenko

Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine

In order to develop highly efficient devices for obtaining low concentration, high-purity sodium hypochlorite solutions, the main features of the processes occurring in the course of electrochemical synthesis of NaClO in systems with an undivided electrode space are studied. A procedure for the pyrolytic deposition of reproducible composite coatings based on SnO_2 doped with Ru , Pd and Pt on a titanium substrate is proposed. It is shown that the optimum electrocatalyst for the synthesis of sodium hypochlorite is a coating based on SnO_2 doped simultaneously with palladium (5–15 at.%) and platinum (5–10 at.%). The current efficiency of hypochlorite ions is at least 90% on these anodes at current densities of 40–100 mA/cm^2 ; and the current efficiency of chlorate is not more than 1.3%. To minimize the rate of the accumulation of chlorates, electrolysis should be carried out with a low intensity of electrolyte mixing. It is the most expedient to use grade-1 or grade-2 titanium as a cathode material. To reduce losses of hypochlorite due to its reduction at the cathode, the cathode current density should be 40–80 mA/cm^2 , and the volume current density should not exceed 1.5 A/dm^3 .

Keywords: sodium hypochlorite; synthesis; low concentration solutions; electrolysis; anode.

REFERENCES

1. Kim H.J., Lee J.-G., Kang J.W., Cho H.-J., Kim H.S., Byeon H.K., Yoon J.-H. Effects of a low concentration hypochlorous acid nasal irrigation solution on bacteria, fungi, and virus. *The Laryngoscope*, 2008, vol. 118, pp. 1862–1867.

2. Velichenko A.B., Girenko D.V., Lukyanenko T.V. Rastvory gipokhlorita natriya dl'ya meditsiny i veterinarii [Sodium hypochlorite solutions for human and veterinary medicine]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 2006, no. 6, pp. 160–164. (in Russian).

3. Girenko D.V., Nikolenko N.V., Velichenko A.B. Elektroliz razbavlennykh rastvorov NaCl v prisutstvii gidrokarbonata natriya v elektrolizere s diafragmoy [The electrolysis of dilute NaCl solutions in the presence of sodium hydrocarbonate in an electrolytic cell with a diaphragm]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 2015, no. 3, pp. 4–9. (in Russian).

4. Sizeneva I.P., Kondrashova N.B., Val'tsifer V.A. Spontaneous decomposition of industrially manufactured sodium hypochlorite solutions. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2005, vol. 78, pp. 541–545.

5. Feretti D., Zerbini I., Ceretti E., Villarini M., Zani C., Moretti M., Fatigoni C., Orizio G., Donato F., Monarca S. Evaluation of chlorite and chlorate genotoxicity using plant bioassays and in vitro DNA damage tests. *Water Research*, 2008, vol. 42, pp. 4075–4082.

6. Zhang C.-Z., Liu Z., Wu F., Lin L.-J., Qi F. Electrochemical generation of ferrate on SnO_2 - Sb_2O_3 /Ti electrodes in strong concentration basic condition. *Electrochemistry Communications*, 2004, vol. 6, pp. 1104–1109.

7. Girenko D.V., Vashkevich H.Yu., Nikolenko N.V., Opredeleniye mikrokolichestv khloratov v rastvorakh gipokhlorita natriya [Determination of chlorate trace amounts in sodium hypochlorite solutions]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 2016, no. 2, pp.24–29. (in Russian).

8. Gorbachev A.K., Brovin A.Yu., Tul'skiy G.G., Vaulina Ye.N. Vliyaniye anodnogo materiala na protsessy elektrokhimicheskogo sinteza rastvorov gipokhlorita natriya [Influence of anode material on the processes of electrochemical synthesis of solutions of sodium hypochlorite]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 2003, no. 1, pp. 112–116. (in Russian).

9. Cornell A., Hakansson B., Lindbergh G. Ruthenium based DSA® in chlorate electrolysis—critical anode potential and reaction kinetics. *Electrochimica Acta*, 2003, vol. 48, pp. 473–481.

10. Yao P., Chen X., Wu H., Wang D. Active Ti/SnO_2 anodes for pollutants oxidation prepared using chemical vapor deposition. *Surface and Coatings Technology*, 2008, vol. 202, pp. 3850–3855.

11. Adams B., Tian M., Chen A. Design and electrochemical study of SnO_2 -based mixed oxide electrodes. *Electrochimica Acta*, 2009, vol. 54, pp. 1491–1498.

12. Girenko D.V., Piletska A.O., Velichenko A.B. Elektroliz nizkokontsentririvannykh rastvorov khlorida natriya v elektrolizere s nerazdelennym elektrodnyim prostranstvom. Vliyaniye kontsentratsii NaCl [Electrolysis of sodium chloride dilute solutions in an undivided cell. NaCl concentration influence]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 2013, no. 3, pp. 199–204. (in Russian).

13. Neodo S., Rosestolato D., Ferro S., De Battisti A. On the electrolysis of dilute chloride solutions: influence of the electrode material on Faradaic efficiency for active chlorine, chlorate and perchlorate. *Electrochimica Acta*, 2012, vol. 80, pp. 282–291.

14. Jung Y.J., Baek K.W., Oh B.S., Kang J.-W. An investigation of the formation of chlorate and perchlorate during electrolysis using Pt/Ti electrodes: the effects of pH and reactive oxygen species and the results of kinetic studies. *Water Research*, 2010, vol. 44, pp. 5345–5355.

15. Loto R.T. Pitting corrosion evaluation of austenitic stainless steel type 304 in acid chloride media. *Journal of Materials and Environmental Science*, 2013, vol. 4, pp. 448–459.