

УДК 541.135.5

И. А. ВЕЛИКАНОВА, И. Ю. БЕЛОМЫТЦЕВА, Н. П. ИВАНОВА, И. М. ЖАРСКИЙ

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АНОДОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ИРИДИЯ, МАРГАНЦА, КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ГИПОХЛОРИТА НАТРИЯ

Белорусский государственный технологический университет

(Поступила в редакцию 24.10.2006)

Водный раствор гипохлорита натрия, обладая высокой бактерицидной активностью и окислительным действием, находит широкое применение в различных отраслях человеческой деятельности. Технический гипохлорит натрия (6–8 г/л) является наиболее предпочтительным реагентом на стадии предварительного окисления и для стерилизации воды перед подачей ее в распределительную сеть, для дезинфекции насосных станций и водонапорных башен, канализации, вспомогательных устройств, дезинфекции воды плавательных бассейнов и прудов, для разрушения животных и растительных микроорганизмов, устранения запахов (особенно образующихся из серосодержащих веществ), обезвреживания промышленных стоков, например, от цианистых соединений. Гипохлорит натрия (0,3–0,4 г/л) находит широкое применение в пищевой промышленности для дезинфекции с целью уничтожения ракообразных и моллюсков, для борьбы против бактериофагов в сыроваренной промышленности, для дезинфекции резервуаров, загонов для скота, входит в составы синтетических моющих средств, используемых в бытовой химии. В медицине гипохлорит натрия (0,3–0,5 г/л) применяют как антисептический раствор для орошения инфицированных ран, в стоматологии – для обработки корневых каналов [1–3].

Для проведения процесса электролитического получения гипохлорита натрия с минимальными энергетическими затратами большое значение имеет выбор материала анода. Основным требованием к материалу анода является их химическая устойчивость и высокая электрокаталитическая активность по отношению к реакции выделения хлора.

Наибольшее распространение для получения гипохлорита натрия получили малоизнашиваемые электроды (графитовые, окисные рутениево-титановые, платинотитановые). Однако использование графитовых анодов сопряжено с их низкой коррозионной стойкостью (износ более 95 г/1000А·ч), вторичным загрязнением электролита продуктами коррозии. Применение окисных рутениево-титановых анодов (ОРТА) возможно только в узкой области рН хлоридных электролитов. Использование платинотитановых анодов (ПТА) ограничивается высокой стоимостью. Вызывает интерес использование малоизнашиваемых анодов на основе диоксида иридия при получении гипохлорита натрия в силу их высокой электрокаталитической активности и коррозионной стойкости в процессе выделения хлора [4, 5]. Данный тип анодов уже зарекомендовал себя при производстве хлора и щелочи. Однако в литературе практически отсутствуют количественные характеристики процесса электролитического получения гипохлорита натрия на малоизнашиваемых анодах на основе диоксида иридия, а также на основе оксидов благородных металлов.

Цель работы – синтез малоизнашиваемых электродных материалов, содержащих в активном покрытии оксиды иридия, марганца, никеля и кобальта, исследование влияния параметров электролиза и материала анода на количественные показатели процесса электролиза гипохлорита натрия.

В качестве электродной основы использовали пластины из титана ВТ 1-0. Подготовка поверхности титана заключалась в обезжиривании в стандартном щелочном растворе и травлении

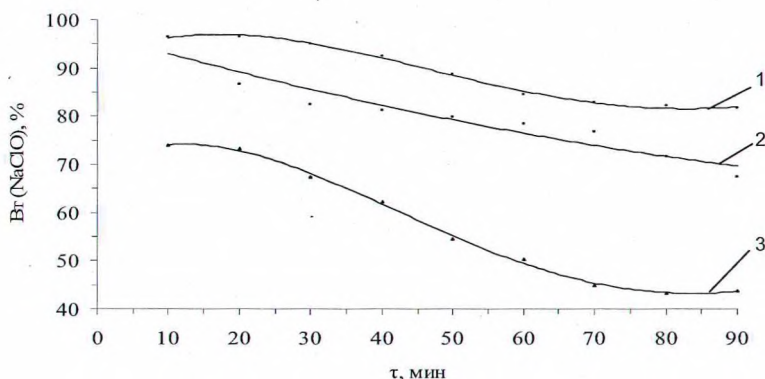


Рис. 1. Зависимость выхода по току гипохлорита натрия от времени электролиза в растворе 50 г/л NaCl при плотности тока 0,1 А/см²: 1 – оксидный Ir/Ti электрод; 2 – ОРТА; 3 – графит марки МПП-6

в смеси кислот в присутствии пероксида водорода [6]. Формирование активного покрытия осуществляли путем терморазложения гексахлориридиевой кислоты и нитратов никеля, кобальта, марганца при температуре 450 °С. Необходимое содержание иридия, кобальта, никеля, марганца в активном слое обеспечивали соответствующим выбором концентрации гексахлориридиевой кислоты, растворов нитратов кобальта, никеля, марганца и объемом наносимого раствора. Покрытие наносили в 8 слоев. Каждый нанесенный слой раствора высушивали в печи SNOL 7.2/1100 при температуре 120 °С в течение 5 мин. Затем проводили его обжиг при температуре 450 °С в течение 5 мин. После нанесения последнего слоя покрытие подвергали заключительному обжигу при температуре 450 °С в течение 30 мин.

Для проведения процесса электролиза хлорида натрия с целью получения водного раствора гипохлорита натрия использовали источник постоянного тока марки Б5–50. В качестве катода использовали пластину из нержавеющей стали.

Установили (рис. 1), что по сравнению с графитом и ОРТА высокую электрохимическую активность в растворе хлорида натрия 50 г/л при плотности тока 0,1 А/см² проявляет оксидный Ir/Ti электрод (оксидно-иридиево-титановый электрод, содержащий подслоя из оксида иридия (1,5 г/м² иридия) и активное покрытие с соотношением оксидов иридия и титана 20:80 мол. % (2,5 г/м² иридия)). При использовании данного электродного материала в качестве анода средний выход по току гипохлорита натрия составляет 93,6 %, а содержание гипохлорита натрия в растворе изменяется в интервале 0,2–2,1 г/л в течение 1,5 ч. Это обусловлено высокой электрокаталитической активностью диоксида иридия к реакции выделения хлора, а также наличием между титановой основой и достаточно пористым активным покрытием промежуточного защитного подслоя из оксидов иридия, который, по-видимому, надежно предохраняет титан от окисления во время эксплуатации анода, тем самым предотвращая рост переходного сопротивления и сохраняя хороший электрический контакт между титановой основой электрода и активным слоем из оксидов металлов.

Высокую активность (рис. 2) проявляют также электроды с содержанием в покрытии оксидов кобальта (оксидный Ir-Co/Ti электрод, Ir : Co = 5 : 95 мол. %) и оксидов никеля (оксидный Ir-Ni/Ti электрод, Ir : Ni = 5 : 95 мол. %). Выходы по току на этих электродах практически одинаковы и составляют в среднем 68–70%, спустя 1,5 ч электролиза концентрации гипохлорита натрия достигает 1,68 г/л на оксидном Ir-Co/Ti электроде и 1,47 г/л на оксидном Ir-Ni/Ti электроде в растворе хлорида натрия концентрацией 50 г/л и при плотности тока 0,1 А/см².

Высокую электрохимическую активность оксидного Ir-Co/Ti электрода можно объяснить наличием дефектов в решетке Co_{3-x}O₄ катионных вакансий, возникающих при изготовлении электрода. Оксиды кобальта обладают довольно низким перенапряжением и высокой селективностью к реакции выделения хлора. Выход хлора по току на оксидах кобальта может составлять 99,8–99,9 % [7]. Выходы по току на электроде, содержащем в активном покрытии оксиды марганца, на 20–25 % меньше, чем для оксидных Ir-Co/Ti и Ir-Ni/Ti электродов, что может быть обусловлено

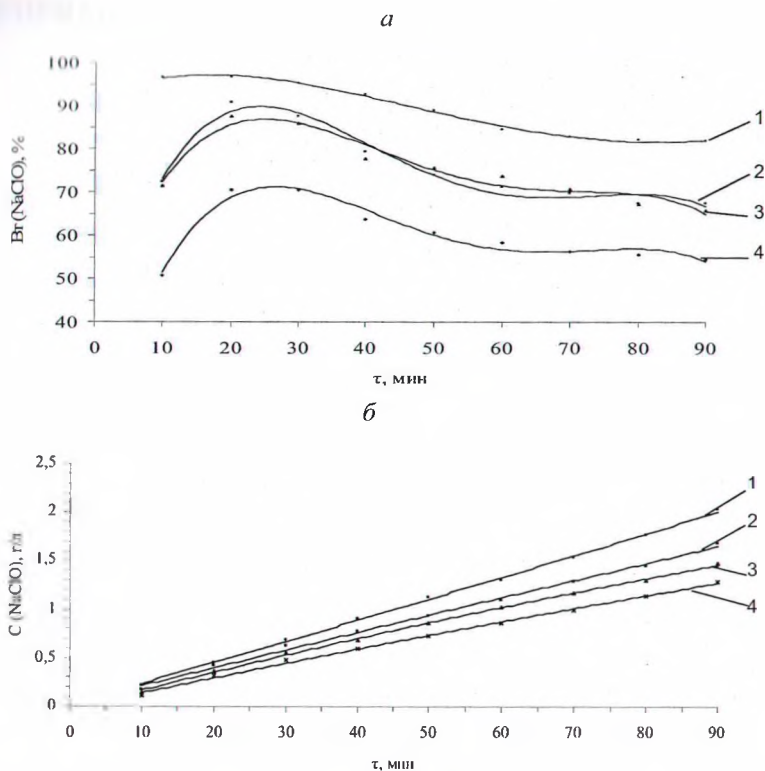


Рис. 2. Зависимость выхода по току (а) и концентрации (б) гипохлорита натрия от времени электролиза в растворе 50 г/л NaCl при плотности тока 0,1 А/см²: 1 – оксидный Ir/Ti электрод; 2 – оксидный Ir-Co/Ti электрод; 3 – оксидный Ir-Ni/Ti электрод; 4 – оксидный Ir-Mn/Ti электрод

температурой изготовления анода. Оксидные марганцевые электроды, полученные при 450 °С, показывают [7] максимальную активность в реакции выделения кислорода, которую можно связать с происходящим при этой температуре переходом $\beta\text{-MnO}_2 \rightarrow \alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ и появлением на поверхности ионов Mn^{3+} . Присутствие разновалентных ионов облегчает обмен зарядами между разряжающимися частицами (OH^- , Cl^- , H_2O) и анодом. Лимитирующей стадией процесса становится окисление восстановленного иона в низшей степени окисления [7]. Это приводит к снижению выхода по току хлора и соответственного гипохлорита натрия.

Изучая влияние концентрации исходного раствора хлорида натрия (50, 100, 200 г/л) на выход по току и концентрацию гипохлорита натрия, установили, что наибольшие выходы по току и концентрация гипохлорита натрия наблюдаются при использовании разбавленного электролита. При увеличении содержания хлорида натрия в растворе от 50 до 200 г/л выход по току уменьшается в среднем на 4% при плотности тока 0,05 А/см², на 3% – при 0,1 А/см² и на 1% – при 0,2 А/см², концентрация гипохлорита натрия также незначительно снижается. Это связано с тем, что в более концентрированных растворах уменьшается растворимость хлора и соответственно уменьшается количество образующегося целевого продукта.

При увеличении плотности тока от 0,05 до 0,2 А/см² выход по току гипохлорита натрия снижается в течение всего времени проведения процесса в растворах 50, 100 и 200 г/л NaCl. Такую зависимость можно объяснить тем, что при повышении плотности тока идут побочные процессы восстановления гипохлорит-иона на катоде до Cl_2 и Cl^- . Также возможно, что при увеличении плотности тока более активно происходит окисление титановой подложки, механическое разрушение активного слоя, что приводит к снижению активности электрода.

На концентрацию получаемого раствора гипохлорита натрия в значительной степени влияет объемная плотность тока. Установили, что при увеличении объемной плотности тока от 1 до 5 А/л происходит повышение концентрации гипохлорита натрия от 2,1 до 8,9 г/л на оксидном Ir/Ti электроде за 1,5 ч электролиза в 100 г/л NaCl и анодной плотности тока 0,1 А/см². Выход по току продукта при этом остается высоким и в среднем составляет 88%.

На параметры процесса получения гипохлорита натрия влияет и состояние титановой подложки, на которой формируется активный слой. Установили, что наиболее пригодным материалом основы для изготовления электродов является гладкий титан, поскольку с увеличением пористости и размера пор металла-основы выход по току и нарабатываемая концентрация получаемого продукта снижается в среднем на 20–30 % по сравнению с гладким титаном. Такая зависимость обусловлена тем, что пористые электроды имеют высокую удельную поверхность и истинная плотность тока на них существенно меньше задаваемой, в результате чего снижаются выходы по току хлора и увеличиваются выходы по току кислорода. Выделение кислорода в порах обусловлено двумя причинами: обеднением раствора в порах ионами хлора, наступающим вследствие замедленности диффузии из объема раствора, и низкой действительной плотностью тока, которая в порах может быть на 2–3 порядка ниже габаритной.

Таким образом, при использовании в качестве анодного материала электрод, содержащий защитный подслоя с закладкой иридия $1,5 \text{ г/м}^2$, активный слой с содержанием благородного металла $2,5 \text{ г/м}^2$ и с соотношением оксидов иридия и титана 20:80 мол. % (оксидный Ir/Ti электрод), существенно повышается эффективность процесса получения гипохлорита натрия. При использовании оксидного Ir/Ti электрода во всех исследуемых растворах хлорида натрия (50, 100, 200 г/л) и при всех плотностях тока (0,05, 0,1 и $0,2 \text{ А/см}^2$) наблюдается высокий выход по току гипохлорита натрия (82–96%) и конечная, нарабатываемая за 1,5 ч, концентрация гипохлорита натрия составляет 1,8–2,1 г/л при объемной плотности тока 1 А/л. Увеличивая объемную плотность тока, можно получать растворы гипохлорита натрия большей концентрации. В качестве электродной основы целесообразно использовать гладкий титан.

Литература

1. Пат. 2145237, МКИ С 01 В 11/06. Водный раствор гипохлорита натрия, обладающий дезинфицирующим и обеззараживающим действием и способ его получения / Бородин В. С. № 99113907/13; Заявл. 07.07.1999; Оpubл. 10.02.2000. 26 с.
2. Пат. 5961879 США, МКИ С 01 В 11/06. Способ изготовления отбеливающих композиций на основе гипохлорита / Procter & Gamble Company. № 863271; Заявл. 17.11.1997; Оpubл. 19.06.1999. 7 с.
3. Производство гипохлоритов / Под ред. И. Г. Сыркиной. М., 1987.
4. Городецкий В. В., Небурчилов В. А. // Электрохимия. 2005. № 9. С. 1094–1101.
5. Городецкий В. В., Небурчилов В. А., Печерский М. М. // Электрохимия. 1994. № 8. С. 1013–1017.
6. Великанова И. А., Дроздович В. Б., Жарский И. М., Иванова Н. П. // Тр. БГТУ. Сер. III. Мн., 2005. Вып. XIII. С. 32–33.
7. Фиошин М. Я., Смирнова М. Г. Электрохимические системы в синтезе химических продуктов. М., 1985.

VELIKANOVA I. A., BELOMYTTSEVA I. Y., IVANOVA N. P., ZHARSKYI I. M.

USE OF WEARPROOF ANODES BASED ON IRIIDIUM, MANGANESE, COBALT AND NICKEL OXIDES FOR PREPARATION OF SODIUM HYPOCHLORITE

Summary

Influence of active layer structure, anode base material and conditions of electrolysis upon current efficiency and sodium hypochlorite concentration has been investigated. It has been established that presence of iridium oxides in the active layer substantially increases efficiency of sodium hypochlorite preparation process.