

1. Андреев С. Е., Перов В. А. Зверев Н. И. Дробление, измельчение и грохочение полезных ископаемых. – М.: Недра, 1980.
2. Сиденко П. М. Измельчение в химической промышленности. – М.: Химия, 1977.
3. Левданский Э. И., Левданский А. Э. Энергосбережение при измельчении материалов. – Мн.: БГТУ, 1999.

УДК 546

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ГИПОХЛОРИТА НАТРИЯ ИЗ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ ХЛОРИДА НАТРИЯ НА АНОДЕ ИЗ ДИОКСИДА СВИНЦА

С.М.Иванчик, А.С.Саквенков

*Научный руководитель – ассистент А.А.Черник
(Белорусский государственный технологический университет)*

Гипохлорит широко применяется для обработки питьевой воды и воды плавательных бассейнов, обработки сточных вод, а также отбелики волокон и бумаги. Мировое производство гипохлоритов в 1989 году составило 40,4 миллиона тонн и постоянно увеличивается [1]. При этом, например, производство бумаги потребляет 14% рынка гипохлоритов в США, тогда как доля дезинфекции воды составляет 5%.

Применяемые в настоящее время для производства растворов гипохлорита натрия промышленные аппараты обеспечивают получение растворов с содержанием «активного хлора» 6-8% и исходной концентрации хлорида натрия 100-120 г/л. При этом степень использования NaCl не превышает 9-11% [3], что является причиной безвозвратной потери хлорида натрия. Это обуславливает необходимость разработки новых электродных материалов, обладающих высокой селективностью, каталитической активностью и стабильностью для реакции образования гипохлорита натрия из менее концентрированных растворов NaCl.

Свойства материалов, применяемых для изготовления электродов, особенно для такого сложного процесса, как электрохимический синтез озона, в значительной степени определяют не только протекание, кинетику электродных реакций и энергетические показатели технологического процесса, но также и возможные конструктивные формы электродов и электролизеров в целом.

В настоящее время уделяется большое внимание разработке новых анодных материалов [2], особенно это касается анодных материалов для реакций окисления в водных растворах, связанных с переносом

сом кислорода от H_2O к продуктам реакции. Анодное образование гипохлорита также можно схематически представить реакцией переноса кислорода:



В этом плане электрокаталитические свойства диоксида свинца представляют значительный интерес, поскольку PbO_2 успешно используется в многочисленных реакциях анодного электросинтеза, имеющих большое практическое значение [3]. В представленной работе для электросинтеза гипохлорита натрия применялся диоксид свинца анодноосажденный на графите марки МПГ-2 [4].

Поляризация электрода проводилась в двухэлектродной ячейке объемом 250 см^3 при помощи источника постоянного тока марки Б5-48. Сила тока контролировалась прибором М20-15. Площадь рабочей части электродов составляла 8 см^2 . Температура поддерживалась на уровне 20°C . Нерабочие поверхности изолировались фторопластовым лаком. Потенциалы измерялись относительно насыщенного хлорсеребряного электрода сравнения ЭВЛ-1М3, соединенного с ячейкой жидкостным мостиком, заполненным исследуемым раствором при помощи рН-милливольтметром рН-150. Электролизу подвергались растворы с концентрацией хлорида натрия 50 и 25 г/л. Электролиз проводили на протяжении 2-3 часов с определением продуктов процесса через каждые 15 минут. Объемная плотность тока изменялась от 0,4 до 1,3 А/л. Определение образующихся гипохлорита и хлората осуществлялось йодометрически по методике [5].

Влияние габаритной плотности тока на накопление хлората и гипохлорита натрия в исследуемом растворе представлены на рис. 1(а,б). Повышение плотности тока в растворе с концентрацией хлорида натрия 25 г/л (рис. 1а) приводит к увеличению скорости накопления как хлората, так и гипохлорита натрия. После 1,5 часа электролиза наблюдается уменьшение скорости накопления хлората при плотности тока $0,013 \text{ А/см}^2$ и резкое увеличение концентрации образующегося $NaClO_3$ при возрастании анодной плотности тока до $0,04 \text{ А/см}^2$. Причем наиболее интенсивный прирост концентрации $NaClO_3$ наблюдается при времени электролиза более 1,5 часа. По всей видимости, за это время происходит уменьшение кислотности прианодного пространства, что может приводить к протеканию реакции окисления гипохлорит ионов хлорноватистой кислотой. Концентрация гипохлорита также возрастает во время электролиза. Плотность тока для данной концентрации исходного

электролита является основным фактором увеличения скорости синтеза ClO_2^- .

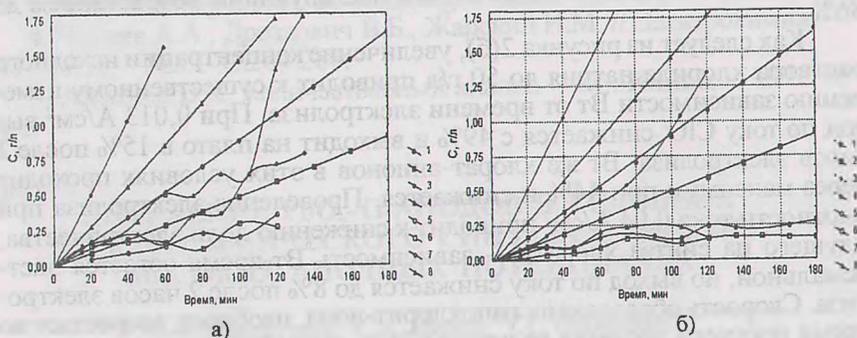


Рис. 1. Влияние габаритной плотности тока на изменение концентрации гипохлорита и хлората натрия при исходной концентрации 25 г/л (а) и 50 г/л (б). Концентрация, г/л: 1, 3, 5, 7 – NaClO ; 2, 4, 6, 8 – NaClO_3 . Плотность тока, A/cm^2 : 1,2,5,6 – 0,013; 3,4,7,8 – 0,04. 1-4 – теоретические зависимости при 100% протекании данного процесса.

Другая картина наблюдается при увеличении исходной концентрации хлорида натрия до 50 г/л (рис. 1б). При плотности тока 0,013 A/cm^2 концентрация как гипохлорита, так и хлората натрия монотонно увеличиваются достигая через 2 часа электролиза величин соответственно 0,25 и 0,15 г/л. При продолжении процесса электролиза скорости нарастания концентраций NaClO и NaClO_3 замедляются и выходят на плато. При увеличении анодной плотности тока наблюдается резкое увеличение скорости синтеза гипохлорита, тогда как скорость синтеза хлората остается приблизительно на предыдущем уровне, а после 90 минут электролиза. Концентрация NaClO достигала приблизительно 1,4 г/л после электролиза в течение 120 минут и продолжала увеличиваться.

Сравнение зависимостей выходов по току хлората и гипохлорита (рис. 2а,б) от времени электролиза показывает, что при токовой нагрузке 0,013 A/cm^2 выход по току (Вт) ClO_2^- на протяжении электролиза в течении 120 минут слабо подвержен изменениям и находится в пределах 20-30%, при увеличении габаритной плотности тока до 0,04 A/cm^2 наблюдается снижение Вт от 22% в начале электролиза до 16-18% в конце. При этом, как следует из рис. 1(а) концентрация гипохлорита продолжает возрастать.

Зависимость выхода по току хлората натрия от времени электролиза, наоборот, имеет более сложную зависимость. И если при низких плотностях тока сохраняется общая тенденция уменьшения вы-

хода по току ClO_3^- во время электролиза с 90 до 47%, то возрастание анодной плотности тока приводит к тому, что в первые 100 минут электролиза Вт снижается с 66 до 42%, с последующим возрастанием до 86%.

Как следует из рисунка 2(б), увеличение концентрации исходного раствора хлорида натрия до 50 г/л приводит к существенному изменению зависимости Вт от времени электролиза. При $0,013 \text{ A/cm}^2$ выход по току ClO^- снижается с 49% и выходит на плато в 15% после 2 часов электролиза. Вт же хлорат-анионов в этих условиях проходит через максимум при 44% и снижается. Проведение электролиза при плотности тока $0,04 \text{ A/cm}^2$ приводит к снижению доли электричества, идущего на синтез хлората, – зависимость Вт-время остается экстремальной, но выход по току снижается до 8% после 2 часов электролиза. Скорость образования гипохлорит-иона, наоборот, возрастает во время процесса достигая величины 35% после 2 часов.

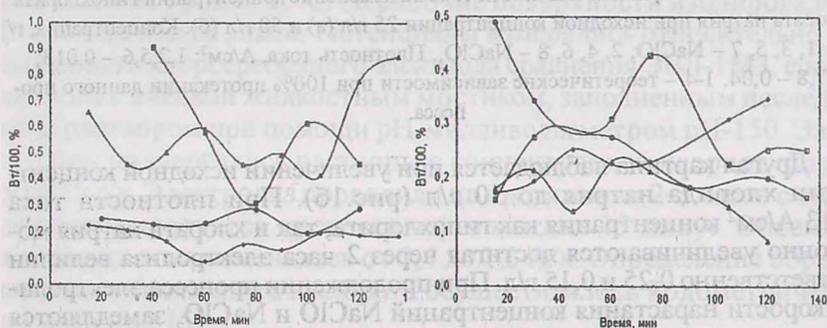


Рис.2. Влияние времени электролиза на выход по току продуктов синтеза в растворе с исходной концентрацией NaCl 25 г/л (а) и 50 г/л (б). Выход по току $\times 100\%$: 1,3 – NaClO ; 2,4 – NaClO_2 . Плотность тока, A/cm^2 : 1,2 – $0,013$; 3,4 – $0,04$.

Таким образом наиболее интенсивный синтез гипохлорита натрия на модифицированном диоксиде свинца протекает при концентрации исходного раствора NaCl более 25 г/л. Причем, если при низких концентрациях хлорида натрия увеличение анодной плотности тока приводит к возрастанию скорости синтеза и выхода по току хлорат-аниона, то использование более концентрированных растворов и плотностей тока выше $0,013 \text{ A/cm}^2$ промотирует реакцию синтеза гипохлорит-аниона и ингибирует процесс синтеза хлората.

Список литературы

1. Talbot J.B., Fritts A.D. /Report of the Electrolytic Industries for the Year 1991//The electrochemistry Society.– May, 1992.

2. Southampton Electrochemistry Group /Instrumental Methods in Electrochemistry, England: Ellis Horwood Limited Chichester. – 1985. – P. 231.

3. N.L. Weinberg and H. R. Weinberg. // Chem. Rev. 68,449 (1968).

4. Черник А.А., Дроздович В.Б., Жарский И.М. // Электрохимия. – 1997. – Т.33. – №3. – С.284-288.

5. Алексеев В.Н. Количественный анализ. – М.: Химия, – 1972. – 504 с.

УДК 546

ПОВЕДЕНИЕ PbO_2 -Ti-АНОДОВ В УСЛОВИЯХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ОЗОНА ПРИ ВЫСОКИХ АНОДНЫХ ПОТЕНЦИАЛАХ

А.Е.Ковенский, С.Е.Будай, Т.С.Небецкая

Научный руководитель – ассистент А.А.Черник

(Белорусский государственный технологический университет)

Использование диоксида свинца в качестве анодного материала для электрохимического получения озона позволяет синтезировать последний с такой высокой интенсивностью уже при комнатной температуре, не прибегая к сильному охлаждению [1]. Аноды из диоксида свинца должны удовлетворять ряду требований: иметь высокую коррозионную стойкость, механическую прочность и каталитическую активность во время синтеза озона. PbO_2 , удовлетворяющие этим критериям, можно получить из борфторидного электролита [1]. Необходимые механические свойства анода могут быть достигнуты при использовании в качестве подложки титана. Однако при анодной поляризации происходит интенсивное окисление основы, и через сравнительно короткое время переходное сопротивление на границе PbO_2 -Ti возрастает настолько, что пользоваться таким электродом невозможно. Поэтому принимаются специальные меры для предотвращения роста переходного сопротивления и сохранения хорошего электрического контакта между титановой основой электрода и активным слоем из двуокиси свинца. Обычно для уменьшения переходного сопротивления и защиты титановой основы от окисления наносится тонкий слой (до 1 мкм) благородных металлов, обычно Pt. Представляется интересным исследовать использование в качестве основы титан, поверхностно-легированный ионами платины [2].

Электроды из β - PbO_2 толщиной 1 мм были получены осаждением на предварительно сформированную по методике [2] титановую подложку из борфтористоводородного электролита [1]. Электрохимическое поведение электродов PbO_2/Ti исследовалось путем снятия циклических хронопотенциодинамических кривых с использованием потенциостата