

УДК 541.13

В.Е.СЕМЕНОВ, В.И.АСТАШКО, канд.хим. наук,
Л.Е.ВОРОПАЕВ, канд.хим. наук (БТИ)

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ЭЛЕКТРОСИНТЕЗА ГИПОХЛОРИТА НАТРИЯ

Электролиз растворов хлорида натрия с получением гипохлорита является достаточно хорошо изученным процессом [1–3]. В последнее время интерес к нему заметно усилился в связи с преимуществом электрохимического способа получения гипохлорита по сравнению с химическим при отбелке целлюлозы, льняных волокон, обработке сточных вод и т.д.

Настоящая работа выполнена с целью систематизации разрозненных сведений о влиянии различных факторов на эффективность процесса получения гипохлорита в сравнительно концентрированных растворах хлорида натрия.

Эксперименты проводились в термостатируемом электролизере объемом $0,5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ с использованием оксидного рутениево-титанового анода (ОРТА) с активным слоем состава 70 мол. % TiO_2 – 30 мол. % RuO_2 промышленного изготовления и катода из титана марки ВТ-1-0. В качестве постоянных параметров были выбраны объемная плотность тока $D_i = 2670 \text{ А/м}^3$ и количество электричества, пропущенного в течение каждого опыта, – $Q = 720 \text{ Кл}$. Отношение анодной плотности тока к катодной 1:2, расстояние между электродами $12 \cdot 10^{-3} \text{ м}$. Электролиз вели в условиях перемешивания ($n = 300$ – 400 об/мин). В качестве источников тока применяли блоки стабилизированного питания Б5-49 и Б5-46. Напряжение электролиза и потенциалы электродов измерялись при помощи цифрового вольтметра В7-27 и универсально-

го иономера ЭВ-74. Для сравнения использовался насыщенный хлорсеребряный электрод ($\varphi = 0,2$ В относительно нормального водородного электрода) Диффузионные потенциалы элиминировали промежуточными сосудами.

Растворы готовили на основе хлорида натрия марки "ч", хлорида кальция — "х.ч.", гидроксида натрия — "ч.д.а" и дистиллированной воды.

Анализ электролита на содержание гипохлорита проводили по достижении стационарной концентрации последнего, что предварительно устанавливалось отдельными опытами. Анализ осуществлялся по известной методике [4]. В основу планирования экспериментов был положен план Хартли типа 2^5 [5], исходные данные для которого приведены в табл. 1.

Интервалы варьирования переменных выбирали исходя из данных [1–3, 6] и предварительных экспериментов. Результаты реализации плана приведены в табл. 2.

Удельный расход электроэнергии на получение гипохлорита для всех точек плана, приведенный там же, рассчитывался по выражению

$$\frac{dw}{dm} = \frac{u(x_1, x_2, x_3, x_4, x_5)}{K_3 \eta'} \quad (1)$$

где K_3 — электрохимический эквивалент гипохлорита; η' — выход по току.

Уравнения регрессии для выхода по току, напряжения электролиза и потенциалов электродов в зависимости от варьируемых параметров имеют следующий вид (переменные представлены в кодированной форме):

$$\begin{aligned} \hat{\eta}' = & 77,116 + 4,828x_1 - 17x_2 + 5,156x_3 + 11,394x_4 - 17,8x_5 + 3,798x_1^2 - \\ & - 2,352x_2^2 - 0,252x_3^2 - 7,702x_4^2 - 8,052x_5^2 + 2,3125x_1x_2 - 1,225x_1x_3 - \\ & - 1,4375x_1x_4 + 2,9x_1x_5 + 1,9375x_2x_3 + 4,25x_2x_4 - 8,8125x_2x_5 - \\ & - 0,7875x_3x_4 + 2,85x_3x_5 + 1,1375x_4x_5, \% \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \hat{u} = & 2,98 + 0,004x_1 - 0,027x_2 - 0,009x_3 + 0,1x_4 - 0,177x_5 - 0,018x_1^2 - \\ & - 0,013x_2^2 + 0,007x_3^2 - 0,033x_4^2 + 0,062x_5^2 + 0,0138x_1x_2 + 0,0175x_1x_3 - \\ & - 0,0075x_1x_4 + 0,021x_1x_5 + 0,005x_2x_3 + 0,026x_2x_4 + 0,033x_2x_5 + \\ & + 0,016x_3x_4 - 0,0113x_3x_5 + 0,0038x_4x_5, \text{В} \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \hat{\varphi}_a = & 1,39 + 0,005x_1 - 0,023x_2 - 0,007x_3 + 0,031x_4 - 0,061x_5 - 0,02x_1^2 - \\ & - 0,005x_2^2 - 0,005x_3^2 - 0,01x_4^2 + 0,015x_5^2 + 0,0069x_1x_2 + 0,0156x_1x_3 - \\ & - 0,0019x_1x_4 + 0,0044x_1x_5 - 0,0044x_2x_3 + 0,0244x_2x_4 - 0,0369x_2x_5 + \\ & + 0,0094x_3x_4 - 0,0144x_3x_5 + 0,0194x_4x_5, \text{В} \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \hat{\varphi}_k = & 1,464 - 0,001x_1 - 0,0039x_2 - 0,003x_3 + 0,024x_4 - 0,066x_5 - \\ & - 0,005x_1^2 - 0,01x_2^2 + 0,01x_3^2 - 0,015x_4^2 + 0,02x_5^2 + 0,0013x_1x_2 - \\ & - 0,0088x_1x_3 - 0,0025x_1x_4 + 0,0038x_1x_5 - 0,0025x_2x_3 + 0,0038x_2x_4 + \\ & + 0,0025x_2x_5 + 0,0013x_3x_4 - 0,0075x_3x_5 + 0,0013x_4x_5, \text{В} \end{aligned} \quad (5)$$

Приведенные уравнения адекватно описывают поверхности отклика, что проверено с помощью критерия Фишера [5].

Исходные данные для планирования эксперимента

Таблица 1

Переменные факторы	Код	Концентрация, кг/м ³			Плотность тока x_4 А/м ²	Температура x_5 °С
		x_1 (NaCl)	x_2 (NaOH)	x_3 (CaCl ₂)		
Верхний уровень	+1	320	9	5	2000	80
Средний —"—	0	300	5	3	1500	52,5
Нижний —"—	-1	280	1	1	1000	25
Шаг варьирования	-	20	4	2	500,0	27,5

Таблица 2

Результаты реализации плана 2⁵

№ п/п	$\bar{\eta}, \%$	$\hat{\eta}, \%$	$\bar{U}, \text{В}$	$\hat{U}, \text{В}$	$\bar{\varphi}_a, \text{В}$	$\hat{\varphi}_a, \text{В}$	$\bar{\varphi}_k, \text{В}$	$\hat{\varphi}_k, \text{В}$	$w, \text{кВт.ч/кг}$
1	52,3	52,2	2,94	2,950	1,36	1,352	1,41	1,395	4,04
2	87,2	88,5	3,32	3,240	1,47	1,471	1,57	1,560	2,74
3	92,0	92,7	3,25	3,246	1,44	1,432	1,55	1,567	2,54
4	82,4	81,4	2,94	2,960	1,36	1,362	1,43	1,435	2,57
5	86,4	87,2	3,28	3,260	1,46	1,457	1,55	1,540	2,73
6	16,1	16,7	2,90	2,890	1,33	1,332	1,43	1,420	12,96
7	80,4	79,1	2,95	2,970	1,38	1,379	1,44	1,450	2,64
8	95,7	96,4	3,28	3,273	1,48	1,475	1,55	1,560	2,47
9	66,3	67,1	3,06	3,060	1,42	1,428	1,50	1,490	3,32
10	2,0	2,6	2,52	2,527	1,12	1,128	1,37	1,335	90,65
11	76,4	74,8	2,82	2,830	1,36	1,360	1,38	1,387	2,66
12	84,0	83,9	3,11	3,100	1,42	1,420	1,55	1,559	2,66
13	4,0	4,1	2,70	2,700	1,23	1,234	1,41	1,400	48,56
14	44,2	45,7	3,09	3,070	1,42	1,420	1,50	1,490	5,03
15	84,4	83,7	3,09	3,070	1,41	1,407	1,53	1,540	2,63
16	48,2	47,4	2,85	2,835	1,37	1,372	1,39	1,398	4,25
17	83,1	85,7	2,98	2,966	1,38	1,375	1,47	1,458	2,58
18	78,6	76,1	2,99	2,960	1,38	1,365	1,47	1,460	2,74
19	60,0	57,8	2,98	2,940	1,39	1,362	1,46	1,450	3,34
20	89,2	91,8	3,00	2,994	1,40	1,408	1,45	1,458	2,53
21	81,6	82,0	3,02	2,978	1,40	1,378	1,47	1,471	2,66
22	72,0	71,7	3,00	3,996	1,40	1,392	1,48	1,477	3,00
23	80,4	80,8	3,06	3,047	1,40	1,411	1,48	1,469	2,74
24	58,3	58,0	2,88	2,847	1,38	1,349	1,42	1,429	3,55
25	48,0	51,3	2,90	2,865	1,38	1,344	1,41	1,418	4,35
26	90,0	86,9	3,23	3,220	1,45	1,466	1,56	1,550	2,58
27	78,0	77,1	2,99	2,980	1,39	1,390	1,46	1,464	2,76

Примечание. $\bar{\eta}, \bar{U}, \bar{\varphi}_a, \bar{\varphi}_k$ — средние экспериментальные значения величин выхода по току гипохлорита, напряжения электролиза и потенциалов анода и катода, соответственно; $\hat{\eta}, \hat{U}, \hat{\varphi}_a, \hat{\varphi}_k$ — расчетные значения этих величин, полученных из уравнений регрессии (2-5).

Исходя из результатов реализации плана и полученных уравнений регрессии, можно сделать следующие выводы. Выход по току гипохлорита сильно снижается с увеличением концентрации щелочи и ростом температуры. Это, очевидно, обусловлено повышением скорости конкурирующей реакции — выделения кислорода и скорости диспропорционирования гипохлорита и хлорноватистой кислоты с образованием хлората. Повышение содержания хлорида кальция подавляет катодное восстановление гипохлорита.

Напряжение электролиза в исследованном интервале варьирования переменных определяется в основном концентрацией щелочи, плотностью тока и температурой раствора.

Изменения потенциала ОРТА обусловлены теми же причинами, так как увеличение концентрации щелочи приводит к повышению выхода по току кислорода, стандартный потенциал которого (1,23 В) ниже стандартного потенциала выделения хлора (1,36 В) [1, 2]. В соответствии с поляризационными характеристиками процесса повышения плотности тока приводит к росту потенциала анода, а увеличение температуры снижает последний.

В соответствии с уравнениями Нернста и Тафеля, потенциал выделения водорода определяется рН раствора, плотностью тока и температурой.

Опытные результаты находятся в хорошем соответствии с литературными данными, что позволяет рекомендовать полученную математическую модель для практического применения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Фиошин М.Я. Электросинтез окислителей и восстановителей. — Л., 1981. — 212 с.
2. Якименко Л.М. Электродные материалы в прикладной электрохимии. — М., 1977. — 264 с.
3. Фиошин М.Я. Успехи в области электросинтеза неорганических соединений. — М., 1974. — 214 с.
4. Практикум по прикладной электрохимии/Под ред. Н.Т.Кудрявцева. — Л., 1980. — 288 с.
5. Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии. — М., 1978. — 462 с.
6. Об электрохимическом поведении в растворе/Б.И.Байрачный, Ф.К.Андрющенко, Л.В.Ляшок и др. — ЖПХ, 1976, 49, № 4, с. 887—889.