

*ДІАБ ХАСАН*, асп., НТУ "ХПІ";

*А.І. ОВЕРЧЕНКО*, магістр, НТУ "ХПІ";

*Г.Г. ТУЛЬСЬКИЙ*, д-р техн. наук, проф., НТУ "ХПІ"

## УДОСКОНАЛЕННЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ КОНЦЕНТРОВАНИХ РОЗЧИНІВ NaClO

Досліджено процеси, що протікають при електролізі водних розчинів хлориду натрію в діапазоні концентрацій  $2,56 \dots 5,13$  моль·дм<sup>-3</sup>, при температурі 285...315 К. Встановлено, що процес електролізу лімітується електрохімічною стадією, однак зниження концентрації хлориду та зменшенні температури електролізу призводить до підвищення потенціалу аноду, безпосереднє до значень, при яких відбувається руйнація активного шару.

**Ключові слова:** натрію гіпохлорит, електроліз, оксидний рутенієво-титановий анод, густина струму, перенапруга.

**Вступ.** На теперішній час в Україні є значний попит на гіпохлорит натрію марки "А" для знезараження, дезінфекції, дезодорування питної води; відпрацьованої промислової води, води замкнених систем охолодження. Заміна газоподібного хлору при обробці питної води на концентровані розчини гіпохлориту натрію дали значний позитивний ефект на водоканалах Миколаївської, Херсонської, Дніпропетровської областей та Автономної Республіки Крим. Однак, хімічна промисловість України не виробляє гіпохлорит натрію марки "А". Виходячи з фізико-хімічних властивостей концентрованих розчинів гіпохлориту вважаємо, що напрямок на створення локальних генераторів концентрованих розчинів гіпохлориту є більш привабливим у порівнянні з будівництвом одиничного підприємства [1].

Існуючі технологія діафрагмового та мембранного електролізу водного розчину хлориду натрію не є ефективним для безпосереднього застосування для одержання концентрованих розчинів гіпохлориту натрію. Недоліком такої роботи є необхідність підігріву аноліту та католіту до 343 ... 348 К, а потім охолодження продуктів електролізу з 370 К до 288 ... 293 К та застосування твердого NaCl (х.ч.) для донасичення аноліту [2, 3].

При проведенні електролізу з метою одержання NaClO марки "А" (ГОСТ 11086-76) концентрація гідроксиду натрію в католіті не повинна перевищувати  $200$  г·дм<sup>-3</sup>, що дозволить застосувати значно дешевші мембрани, а

© Діаб Хасан, А.І. Оверченко, Г.Г. Тульський, 2013

відповідно знизити собівартість цільового продукту.

Задачею дослідження була розробка технології мембранного електролізу з водних розчинів хлориду натрію з метою одержання концентрованого гіпохлориту безпосереднім змішуванням продуктів анодної і катодної реакцій. Для цього необхідно дослідити вплив концентрації хлориду натрію та рН аноліту на кінетику анодного процесу та масообмін через мембрану.

**Методика експерименту.** Кінетика виділення діоксиду хлору досліджувалася за допомогою потенціостата ПИ-50-1 в трьохелектродній ячійці з розділенням анодного та катодного просторів скляною мембраною. Температура електролізу 303 К. Швидкість розгортки анодного потенціалу складала 1 В/с. В якості аноду застосовували ОРТА, а катоду – титан. Електроодні потенціали вимірювали відносно насиченого хлорсрібного електроду порівняння та перераховували відносно нормального водневого електроду. Парціальні залежності виділення компонентів анодного процесу визначали шляхом збирання анодного газу, пропускання його через лужний розчин (для відокремлення хлору) та заміру кількості кисню за допомогою газометра [4].

**Результати дослідження та їх обговорення.** Вплив концентрації хлориду натрію на кінетику виділення хлору досліджувалось шляхом одержання поляризаційних залежностей.

На рис. 1 наведені анодні поляризаційні залежності на ОРТА у розчинах хлориду натрію з концентрацією 2,56...5,13 моль·дм<sup>-3</sup>.

При вмісті в розчині NaCl в межах 2,56...5,13 моль·дм<sup>-3</sup> у всьому інтервалі густин струму із практично однаковим кутом нахилу спостерігається тафелівська залежність.

Залежності мало відрізняються одна від одної. При зменшенні концентрації NaCl в розчині кут нахилу залежностей збільшується і при підвищенні густини струму спостерігається відхилення від лінійної залежності, особливо при концентрації хлориду натрію менш ніж 3,42 моль·дм<sup>-3</sup>.

Збільшення коефіцієнта  $b$ , при зниженні концентрації розчину хлориду натрію до 2,56 моль·дм<sup>-3</sup>, співпадає з зростанням частки кисню в анодному газі. При використанні в якості аноліту розчинів з концентрацією 2,56 моль·дм<sup>-3</sup> та нижче потенціал аноду наближається до критичного значення потенціалу для ОРТА. Це означає, що ОРТА не може бути використаний для електролізу розчинів з такою низькою концентрацією. При підвищенні концентрації хлоридів у розчині від 2,56 моль·дм<sup>-3</sup> до 5,13 моль·дм<sup>-3</sup> збільшується робоча густина струму.

Чим вища робоча густина струму тим більшого виходу за струмом гіпохлориту натрію слід очікувати. Тому електроліз рекомендовано вести при підвищених густинах струму.

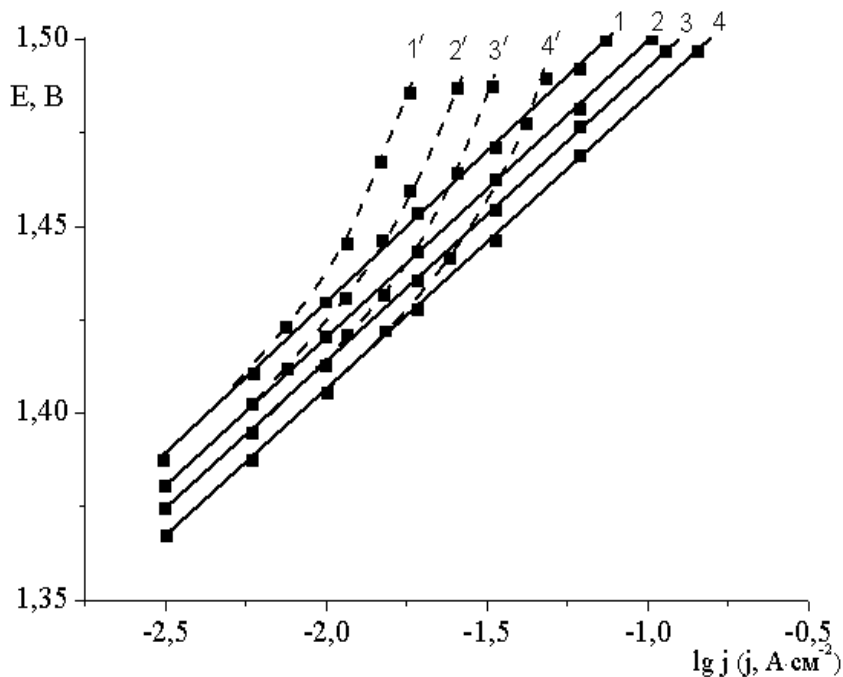


Рис. 1 – Анодні поляризаційні залежності при 293 К в розчині NaCl з рН = 4: 1, 2, 3, 4 – з врахуванням  $\Delta E_{\text{ом}}$ ; 1', 2', 3', 4' – без врахування  $\Delta E_{\text{ом}}$  з концентрацією (моль·дм<sup>-3</sup>): 1 – 2.56; 2 – 3.42; 3 – 4.27; 4 – 5.13.

Метою одержання  $\text{ClO}_2$  ґрунтується на дослідженні діаграми стану  $E - \text{pH}$  та поляризаційних залежностях в розчині з концентрацією 5,13 моль·дм<sup>-3</sup> хлориду натрію. При одержанні тільки газоподібного хлору для послідуєчого утворення гіпохлориту натрію марки "А", за умов промислового хлорного електролізу, рН електроліту має бути не нижче 2,5. Тому, що за умови більш низьких значень рН знижується стійкість  $\text{RuO}_2$  – каталітично активного компоненту малозношуваного аноду.

Якщо метою є одержання суміші  $\text{ClO}_2$  та  $\text{Cl}_2$ , то діапазон рН збільшується до 4,5. Подальше підвищення рН хлоридного електроліту призводить до диспропорціонування хлору з утворенням хлориту та хлорату. Отже, зважаючи на це досліджуваний діапазон рН був від 2,5 до 4,5.

Для визначення впливу температури електролізу проведені вольт амперні дослідження при рН 4,0 результати якого представлені на рис. 2.

Із наведених залежностей видно, що в діапазоні температур електролізу 288 ... 313 К найбільші значення анодних потенціалів зафіксовані при температурі електролізу 288 К, а підвищення температури хлоридного електроліту

Проведений аналіз шляхів сумісного одержання  $\text{ClO}_2$  та  $\text{Cl}_2$  показав суттєвий вплив рН хлоридного розчину на перебіг суміщених процесів.

При анодних густинах струму від 100 до 1000  $\text{A} \cdot \text{м}^{-2}$  в інтервалі рН від 3,0 до 4,5 хлор і діоксид хлору були зафіксовані у складі анодного газу.

Визначення оптимального рН хлоридного електроліту з метою одержання суміші  $\text{ClO}_2$  та  $\text{Cl}_2$

призводить до зниження анодного потенціалу. Підвищення температури електролізу призводить до зменшення тафелевського нахилу анодних залежностей від 110 мВ при 288 К до 46 мВ при 313 К. Поява ділянки низької поляризуємості обумовлена перенасиченням приелектродного шару розчину хлором і утворенням на поверхні електроду пухирців хлору.

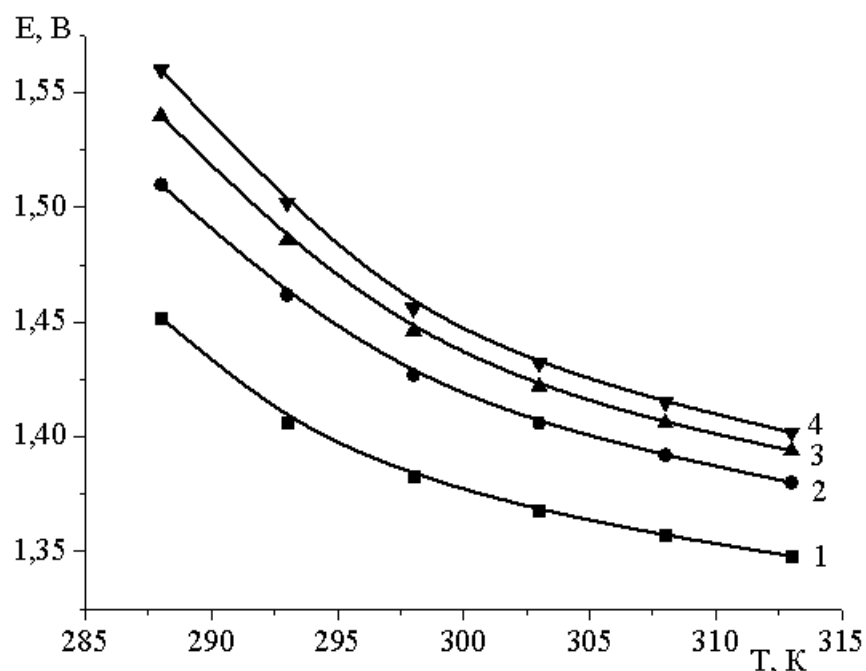


Рис. 2 – Зміна анодного потенціалу в 5,13 моль·дм<sup>-3</sup> NaCl при рН = 4 від температури при робочій густині струму (А·м<sup>-2</sup>): 1 – 100; 2 – 500; 3 – 1000; 4 – 1500.

При подальшому підвищенні густини струму видалення хлору відбувається в основному шляхом газо-виділення. Швидкість реакції виділення хлору у наведеному інтервалі густин струму визначається стадією видалення хлору.

В інтервалі температур 288 ... 313 К лімітуючою стадією є послідовна стадія дифузії молекул хлору в об'єм розчину.

Проведені попередні дослідження дозволили реалізувати принцип роботи мембранного електролізу.

У відповідності з запропонованим принципом, в процесі електролізу з анодної камери виходить газорідина суміш, що містить у своєму складі хлор, діоксид хлору, кисень та водний розчин хлориду натрію, а протонувана вода переходить через мембрану до катодної камери.

Процес утворення розчину гіпохлориту натрію здійснювався в реакторі змішування, до якого з анодної камери надходив газоподібний хлор, а з катодної – напрацьований в процесі електролізу розчин NaOH.

У якості аноду використовували ОРТА.

Такий принцип роботи дозволяє мінімізувати вміст хлориду натрію в концентрованих розчинах гіпохлориту натрію, відмовитись від систем нагріву вхідних складових електролізу та охолодження продуктів катодної та анодної реакцій.

**Висновки.** Кінетика анодних процесів при електролізі водних розчинів хлориду натрію для одержання концентрованих розчинів гіпохлориту натрію значно відрізняється від перебігу анодного процесу хлорного електролізу. Для виробництва хлору з наступним одержанням гіпохлориту натрію марки "А" рН електроліту має бути не нижче 2,5. Якщо метою є одержання суміші  $\text{ClO}_2$  та  $\text{Cl}_2$ , то діапазон рН збільшується до 4,5. Принцип роботи мембранного електролізера дозволяє мінімізувати вміст хлориду натрію в концентрованих розчинах гіпохлориту натрію, відмовитись від систем нагріву вхідних складових електролізу та охолодження продуктів катодної та анодної реакцій.

**Список літератури:** 1. Тульский Г.Г. Совершенствование технологии электрохимического синтеза растворов «активного хлора» / Г.Г. Тульский, А.А. Смирнов, А.Ю. Бровин // Вопросы химии и химической технологии. – 2011. – № 4(2). – С. 236 – 238. 2. Эренбург Р.Г. О механизме выделения хлора на оксидных рутениево-титановых анодах / Р.Г. Эренбург, Л.И. Кристаллик, И.П. Ярошевская // Электрохимия. – 1975. – Т. 11, № 7. – С. 1068 – 1072. 3. Городецкий В.В. Кинетика и механизм разряда ионизации хлора на окисных рутениево-титановых анодах / В.В. Городецкий, С.В. Евдокимов, Я.М. Колотыркин // Итоги науки и техники. Электрохимия. – 1991. – Т. 34. – С. 84 – 153. 4. Унифицированные методы анализа вод / Под. ред. Ю.Ю. Лурье. – [2-е изд.]. – М.: Химия, 1973. – 376 с.

Надійшла до редколегії 02.06.13

УДК 621.357

**Удосконалення електрохімічної технології концентрованих розчинів  $\text{NaClO}$  / ДІАБ ХАСАН, А.І. ОВЕРЧЕНКО, Г.Г. ТУЛЬСЬКИЙ // Вісник НТУ «ХП». – 2013. – № 47 (1020). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 159 – 163. – Бібліогр.: 4 назв.**

Исследованы процессы, протекающие при электролизе водных растворов хлорида натрия в диапазоне концентраций  $2,56 \dots 5,13 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ , при температуре  $285 \dots 315 \text{ К}$ . Установлено, что процесс электролиза лимитируется электрохимической стадией, однако снижение концентрации хлорида и уменьшение температуры электролиза приводит к повышению потенциала анода, вплоть до значений, при которых происходит разрушение активного слоя.

**Ключевые слова:** гипохлорит натрия, электролиз, оксидный рутениево титановый анод, плотность тока, перенапряжение.

The processes occurring during the electrolysis of aqueous sodium chloride solutions in the concentration range of  $2.56 \dots 5.13 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  at a temperature of  $285 \dots 315 \text{ K}$ . Found that the electrolysis process is limited by the electrochemical step, but reducing the concentration of chloride and reducing the temperature of the electrolysis leads to an increase in the anode potential up to the point where the active layer is destroyed.

**Keywords:** sodium hypochlorite electrolysis, oxide ruthenium titanium anode current density, overvoltage.