

Исследование коррозионных и электрохимических свойств оксидных покрытий анодов для производства низкоконцентрированного гипохлоританатрия

И.В.Пчельников, С.И.Игнатенко, А.А.Бабаев, Л.Н.Фесенко

Низкоконцентрированный гипохлорит натрия (ГХН) получают электролизом хлоридных растворов в бездиафрагменных электролизерах [1]. При этом количество образующегося активного хлора зависит от материала анода, концентрации хлоридов в растворе, анодной плотности тока, времени протекания электролиза и др. [1-3]. Среди них наиболее значимым, определяющим электрические и электрохимические параметры электролиза, его экономичность и эксплуатационный регламент, конструкцию аппаратов и их долговечность является материал анода [3]. Поскольку аноды работают в химически агрессивной среде, то основное требование к материалу анодно-поляризуемого электрода – его химическая стойкость.

В период развития электрохимического производства хлора основным анодным материалом служили графит, магнетит, платина и ее сплавы [2, 3]. Графитовым электродам присущ серьезный недостаток – разрушение при электролизе, особенно в растворах с низкой концентрацией хлоридов [3]. Коррозионно-стойкие магнетитовые электроды из-за низкой электропроводности и не удовлетворительных механических свойств широкого практического использования не получили [3 - 5]. Неоспоримыми достоинствами в части коррозионной стойкости, низкого перенапряжения по хлору и технологичности обладают электроды из платины. Однако, высокая стоимость материала ограничили применение платины в серийном производстве электролизных установок [2, 3].

Результаты многочисленных исследований электросинтеза ГХН на электродах из графита, платины, оксидов марганца, свинца, кобальта, алюмината кобальта и оксида рутения привели к выводу о том, что наиболее эффективны окисно-рутениевые-титановые аноды (ОРТА), поскольку

именно они позволяют получать максимальную концентрацию гипохлорита (до 9-10 г/л по эквиваленту хлора) [4 - 10].

Однако, наряду с преимуществами (высокие селективные и электрокаталитические свойства, механическая и коррозионная стойкость) ОРТА, как и другие аноды не лишены недостатков, основной из которых - ограниченный срок службы, связанный с непрерывным уменьшением толщины активного покрытия при электролизе и, как следствие, необратимая потеря оксида рутения [1, 3, 11-13]. Одним из компонентов в составе покрытия электродов, способным продлить срок службы анода, может служить металл платиновой группы – иридий [14].

Трехкомпонентные покрытия анодов, содержащие иридий, известны под названием ОИРТА (окисно-иридиевые рутений-титановые аноды), применяют в промышленном производстве хлора [14]. При этом электролиз проводят в диафрагменных электролизерах с насыщенным раствором NaCl, и анод находится в кислой среде, что отличается от условий производства низкоконцентрированного гипохлорита натрия в бездиафрагменных аппаратах, где анод работает уже в щелочном растворе [1]. На практике гипохлорит может быть получен на ОРТА и ОИРТА не только из искусственно приготовленных растворов поваренной соли, но и из природных минерализованных хлоридных вод, в том числе - морской воды.

Недостаточность исследований поведения покрытий ОИРТА и ОРТА при бездиафрагменном электролизе искусственного сырья – 3%-ного раствора NaCl и природного – морской воды при производстве низкоконцентрированного ГХН определило необходимость сравнительной оценки работы таких электродных покрытий, что и послужило целью настоящих экспериментов.

Цель исследований – изучение и сравнительная оценка коррозионных и электрохимических свойств оксидных покрытий анодов, а также энергетических показателей при производстве низкоконцентрированного

гипохлорита натрия электролизом 3%-ного раствора поваренной соли и морской воды.

Коррозионную стойкость определяли на анодах с разным массовым соотношением металлов (рутений, иридий) в покрытии. Добавление в оксиды рутения некоторого количества иридия способно повлиять на увеличение коррозионной стойкости анода [14]. В качестве анодного покрытия использовали смесь солей металлов платиновой группы - RuCl_3 , IrCl_3 , в комбинации с TiCl_4 . Суммарная масса драгоценных металлов в покрытии была постоянной – $7,5 \text{ г/м}^2$. В опытах варьировали соотношение рутения и иридия в интервале от 0 до 100 % с шагом 10 %, масса TiO_2 во всех покрытиях составляла 2 г/м^2 . В качестве катода и основы анода использовали титан марки ВТ1-0 толщиной 1 мм.

Испытания коррозионной стойкости анодного покрытия проводили в 1М растворе H_2SO_4 при плотности тока 10000 А/м^2 по методике, изложенной в [15], и согласно которой начало разрушения покрытия отмечается резким скачком напряжения относительно начального 3,5-5,5В. Испытательный стенд включал электрохимическую ячейку объемом 300 мл, блок питания и контроля напряжения, систему вентиляции. Вольтамперные характеристики анодного материала фиксировали автоматически и систематизировали при помощи специального программного обеспечения.

Результаты испытаний коррозионной стойкости анодов представлены в таблице и рис.1, из которых следует, что соотношение иридия и рутения в покрытии существенно влияет на среднюю коррозионную стойкость анода. Так, наибольшее время работы (25 часов) отмечено при процентно-массовом соотношении Ir к Ru как 80 к 20 (анод № 9), наименьшее (3 часа) – при минимальном содержании иридия 10 % или его полном отсутствии (аноды № 1 и 2).

Результаты измерений напряжения на тестовых электродах (рис. 1). показали, что рост напряжения на электрохимической ячейке при электролизе характерен для всех образцов. При этом по мере увеличения

процентного содержания иридия в покрытии рост напряжения замедляется и продолжительность работы анода возрастает, что свидетельствует о большей коррозионной стойкости анодов, содержащих иридий.

Таблица. Коррозионная стойкость анодов в зависимости от процентного содержания Ir и Ru в покрытии

Номер анода		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Показатели												
Содержание в покрытии Ir	г/м ²	0,00	0,75	1,50	2,25	3,00	3,75	4,50	5,25	6,00	6,75	7,50
	%	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Средняя коррозионная стойкость, ч		3,00	2,38	3,28	4,49	6,29	9,00	11,48	13,00	25,00	22,00	19,00

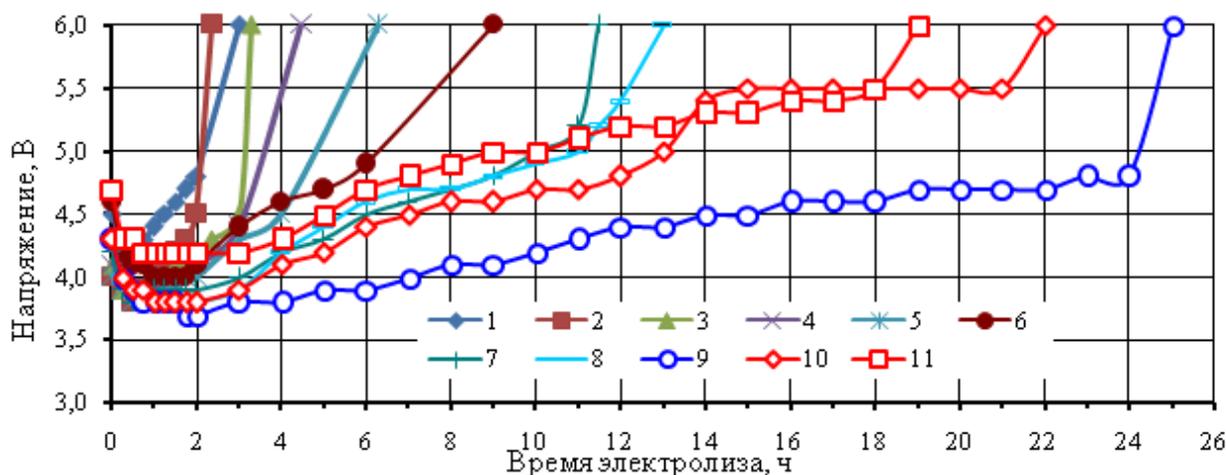


Рис. 1. Изменение напряжения во времени при испытании на коррозионную стойкость покрытий анодов с процентным соотношением Ir/Ru: 1 – 0/100; 2 – 10/90; 3 – 20/80; 4 – 30/70; 5 – 40/60; 6 – 50/50; 7 – 60/40; 8 – 70/30; 9 – 80/20; 10 – 90/10; 11 – 100/0

Электрохимические характеристики электрокаталитических покрытий анодов (напряжение, выход хлора по току, концентрация активного хлора и др.) получали в бездиафрагменном электролизере циркуляционного типа с объемом раствора 300 мл и при анодной плотности постоянного тока 1000 А/м². Температуру электролита поддерживали термостатированием на уровне 20 °С±1°. Во времени электролиза измеряли напряжение на электролитической ячейке и концентрацию активного хлора в растворе по стандартным методикам [16]. Размер электродов – 60x10 мм. Источником напряжения служил инверторный блок питания марки GW INSTEK 3610 с

системой автоматического поддержания заданного тока. После каждого опыта электроды последовательно промывали 3%-ным раствором соляной кислоты и дистиллированной водой для удаления карбонатных отложений.

В экспериментах использовали 3%-ный солевой раствор, приготовленный растворением в донской водопроводной воде г. Новочеркаска пищевой поваренной соли первого сорта, производства ГПО «Артемсоль» и воду Черного моря, отобранную на глубине 5 м на расстоянии 300 м от уреза берега в Адлерском районе г. Сочи. Эксперименты проводили с трехкратной повторяемостью, достоверность полученных результатов проверяли методами математической статистики с доверительной вероятностью 0,95 [17].

Результаты исследований влияния состава покрытия анода на количество образующегося ГХН представлены на рис. 2, из которых следует, что в 3 %-ном солевом растворе максимум концентрации по хлору (13,5 г/л, в морской воде – 11,0 г/л) в обоих случаях отмечен на анодах № 1 и 2 с минимальным содержанием иридия. Общий характер кривых (рис. 2 а, б) идентичен и отличие состоит только в том, что в морской воде образуются более низкие концентрации активного хлора.

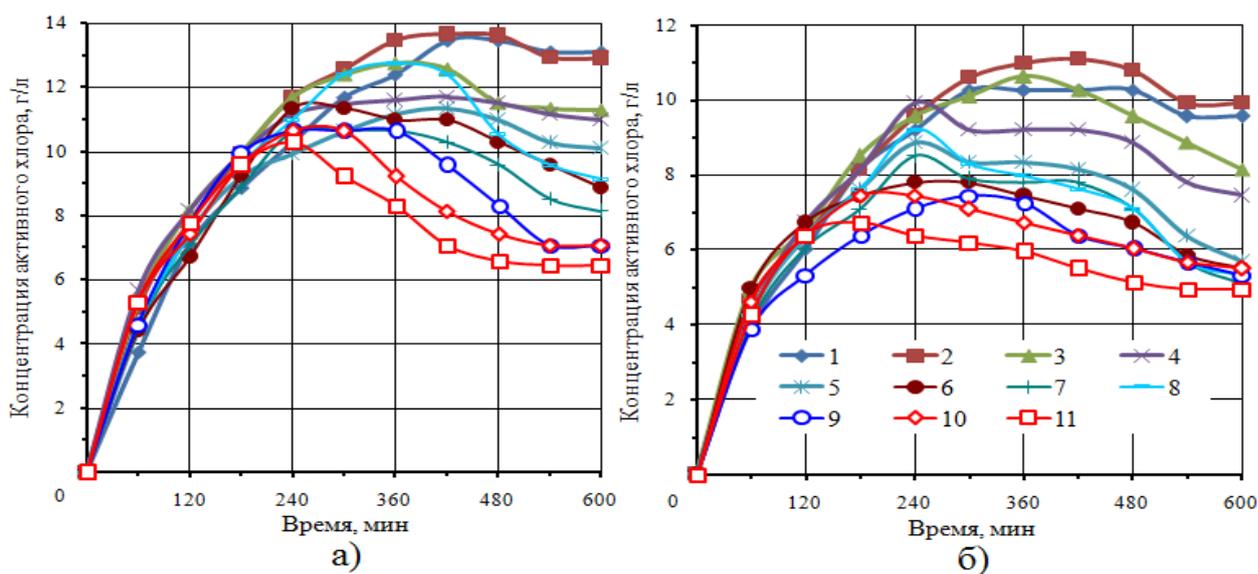


Рис. 2. Зависимость концентрации активного хлора от продолжительности электролиза 3%-ного раствора поваренной соли (а) и морской воды (б) на анодах с процентным соотношением Ir/Ru: 1 – 0/100; 2 – 10/90; 3 – 20/80; 4 – 30/70; 5 – 40/60; 6 – 50/50; 7 – 60/40; 8 – 70/30; 9 – 80/20; 10 – 90/10; 11 – 100/0

На количество получаемого целевого продукта – активного хлора в ГХН заметно влияет состав анодного покрытия. Так, кривая выхода активного хлора на аноде с закладкой иридия 100 % (№ 11) расположена ниже всех остальных зависимостей, а наибольший прирост концентрации наблюдается при 100%-ном содержании рутения на аноде № 1 (ОРТА), рис. 3. При необходимости получения концентраций по активному хлору более 12 г/л и 10 г/л, соответственно на 3%-ном солевом растворе и морской воде, следует применять покрытия с минимальным содержанием иридия или без него (0–20 %).

При электролизе хлоридных растворов эффективность работы оксидных покрытий с вариантностью процентной закладки иридия и рутения возможно характеризовать не только сравнением выхода хлора по току (рис. 3), но и удельных затрат электроэнергии на килограмм вырабатываемого активного хлора (рис. 4).

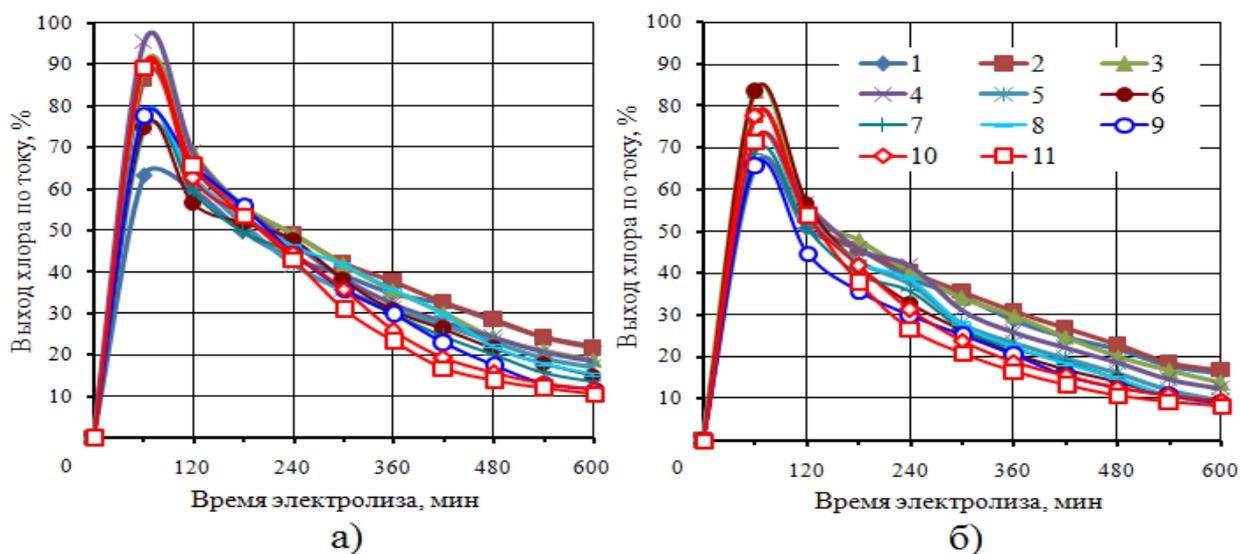


Рис. 3. Выход хлора по току при электролизе 3%-ного раствора поваренной соли (а) и морской воды (б) на анодах с процентным соотношением Ir/Ru: 1 – 0/100; 2 – 10/90; 3 – 20/80; 4 – 30/70; 5 – 40/60; 6 – 50/50; 7 – 60/40; 8 – 70/30; 9 – 80/20; 10 – 90/10; 11 – 100/0

Характер кривых (рис. 4 а, б) подтверждает сходство электролиза искусственного 3%-ного солевого раствора и морской воды. Выход хлора по току в морской воде на всех образцах анодов в среднем на 10 % ниже, чем в солевом растворе. Минимальные показатели выхода хлора по току в солевом

растворе наблюдали на анодах № 2 – 6, на морской воде - № 2 – 4. В течение первых 60 мин электролиза (рис. 3) в обоих растворах выход хлора по току максимальный, далее происходит его постепенное снижение, что объясняется протеканием побочных ред-окс реакций на аноде и катоде, снижающих выход по току активного хлора [1 – 3, 18, 19]:

- окисление гипохлорита до хлората ClO_3^- на аноде:



- восстановление гипохлорита и хлората на катоде:

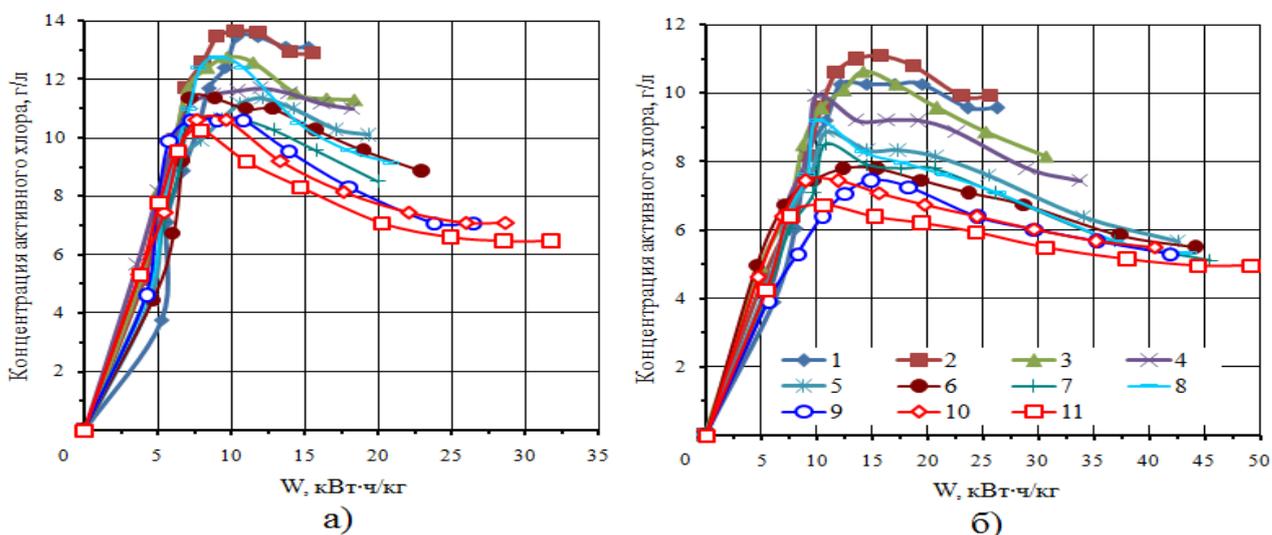


Рис. 4. Количество электроэнергии, расходуемой на получение 1 кг активного хлора в зависимости от концентрации ГХН при электролизе 3%-ного раствора поваренной соли (а) и морской воды (б) на анодах с процентным соотношением Ir/Ru: 1 – 0/100; 2 – 10/90; 3 – 20/80; 4 – 30/70; 5 – 40/60; 6 – 50/50; 7 – 60/40; 8 – 70/30; 9 – 80/20; 10 – 90/10; 11 – 100/0

Для оценки расхода электроэнергии отнесенного к производству 1 кг активного хлора была построена зависимость в координатах: «концентрация активного хлора – затраты электроэнергии» для всех исследуемых образцов анодов (рис. 4). Из рисунка следует, что общий характер зависимостей энергопотребления для обоих исследуемых растворов похож, однако отличается затратами энергии. Так, расходуя одинаковое количество электроэнергии (5 - 6 кВт·ч на кг активного хлора) в 3%-ном растворе возможно получить концентрацию ГХН 8 - 10 г/л, в морской воде – не более

4 – 6 г/л. Получение же более высоких концентраций активного хлора начинает приводить к непропорциональному росту электропотребления [20, 21]. В искусственном солевом растворе на всех типах анодов значительный рост затрат начинается с концентрации активного хлора 10 - 12 г/л, в морской воде – 6 - 10 г/л. Из рис. 4 видно, что оксидные покрытия, содержащие иридий, менее энергозатратны вследствие более низкого напряжения на электролизере (рис. 4).

В заключение возможно констатировать, что включение иридия в оксидное покрытие титановых анодов заметно влияет на их коррозионные, электрохимические и энергетические характеристики.

Выводы

1. Включения иридия в анодное рутениево-титановое оксидное покрытие при процентно-массовом соотношении иридия к рутению 80:20 увеличивает коррозионную стойкость анодов в 8 раз.

2. Состав покрытий анодов (ОРТА или ОИРТА) при электролизе 3%-ного раствора поваренной соли до концентраций 10-12 г/л и морской воды до 5-7 г/л существенно не влияет на динамику прироста активного хлора в растворе. При необходимости получения концентраций по активному хлору более 12 г/л и 10 г/л, соответственно на 3%-ном солевом растворе и морской воде, следует применять покрытия с минимальным содержанием иридия или без него (0 – 20 %).

3. Анодные покрытия, содержащие в основной массе иридий, эксплуатируются с меньшими затратами электроэнергии, вследствие более низкого напряжения на электролизере. Количество электроэнергии, потребляемой при производстве килограмма активного хлора в оптимальном режиме для 3%-ного раствора составляет 7,5 кВт·ч/кг, морской воды - 10 кВт·ч/кг.

Литература

1. Фесенко Л.Н., Денисов В.В., Скрыбин А.Ю. Дезинфектант воды – гипохлорит натрия: производство, применение, экономика и экология / Под

ред. проф. В.В. Денисова. Ростов-на-Дону: Изд-во СКНЦ ВШ ЮФУ, 2012. – 246 с.

2. Медриш Г.Л., Тейшева А.А., Басин Д.Л. Обеззараживание природных и сточных вод с использованием электролиза. - Москва Стройиздат 1982. – 81с.

3. Якименко Л.М. Электрохимические процессы в химической промышленности: производство водорода, кислорода, хлора и щелочей. - М.: Химия, 1981. 280 с.

4. Слипченко А.В., Максимов В. В., Кульский Л. А. Современные малоизнашиваемые аноды и перспективы развития электрохимических технологий водообработки // Химия и технология воды. – 1993. Т. 15.–№ 3. – С. 180 – 231.

5. Кульский Л. А., Слипченко А.В., Мацкевич Е. С. Получение гипохлорита натрия на магнетитовом аноде при электролизе разбавленных растворов // Химия и технология воды. – 1988. – Т. 10. – № 3. – С. 219 – 221.

6. Любушкин В.И., Любушкина Е.Т. Кинетика процессов, протекающих при электролизе хлористого натрия в бездиафрагменном электролизере // Изв. СКНЦВШ. Сер. естеств. наук. – 1980. – № 2. – С. 49 – 51.

7. Любушкин В.И., Смирнов В.А., Любушкина Е.Т. Электросинтез гипохлорита натрия на электродах со шпинельным покрытием // Электрохимия. – 1981. – Т. XVII. – № 6. – С. 828 – 832.

8. Любушкин В. И. Исследование анодных процессов, протекающих на различных электродах при синтезе гипохлорита / В. И. Любушкин М. Г. Смирнова Е. Т. Любушкина // Тез. докл. 6-й Всесоюзн. конф. по электрохимии. 1982. - Т. 2. - С. 316.

9. Жук А.П. и др. Малоизнашиваемые аноды и применение их в электрохимических процессах // Тез. докл. V Всесоюзного совещания. – М.: ЦПНХО им. Д. И. Менделеева, 1984. – С. 26, 61 – 76.

10. Калиновский Е.А. и др. Выбор анода для электрохимической обработки воды // Химия и технология воды. – 1988. – Т. 10. – № 2. – С. 138 – 140.

11. Горбачев А.К., Бровин А.Ю., Тульский Г.Г., Ваулина Е.Н. Влияние анодного материала на процессы электрохимического синтеза растворов гипохлорита натрия // Вопросы химии и химической технологии, 2003, №1, С. 112 – 116.
12. Коварский Н.Я., Гребень В.П., Драчев Г.Ю. Получение концентрированных растворов гипохлорита из морской воды электролизом с применением металлоксидных анодов // Химия и технология воды, 1989, Т.11, №1. – С. 63 – 66.
13. Кульский Л. А., Слипченко А.В., Мацкевич Е. С. Особенности работы гипохлоритных электролизеров при низких концентрациях хлоридов в воде // Химия и технология воды. – 1988. – Т. 10. – № 5. – С. 438 – 441.
14. Небурчилов В.А. Коррозионно-электрохимическое поведение металлоксидных анодов на основе диоксида иридия в условиях хлорного электролиза: Дис. канд. тех. наук. 05.17.03. – Москва, 2003. – 168 с.
15. Пат. 2379380 Россия, С25В11/10. Высокоэффективное анодное покрытие для получения гипохлорита / Карлсон Р.К; Моутс М.С., Харди К.Л. –: №2007132164/15; Заявл.:27.01.2005; Оpubл.: 20.01.2010
16. ГОСТ 18190-72. Вода питьевая. Методы определения содержания активного хлора: . – М.: Изд-во стандартов, 1976. – 7 с.
17. Адлер Ю.П., Маркова Ю.В., Грановский Ю.В. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий. Издание второе. М.: Наука, 1976 – 279 с.
18. Burney H.S. Report of the electrolytic industries for the year 1990 / H.S. Burney J.B. Talbot // J. Electrochem. Soc. 1991. - V. 138. - № 10. -P. 3140-3172.
19. Kinman R. N. Disinfection / R.N. Kinman H.A. Faber // J. Water Pollut. Control. Fed. 1972. - V. 44. - № 6. - P. 972 - 977.
20. Серпокрылов Н.С., Кожин С.В., Тайвер Е.А. Очистка сточных вод бассейнов для содержания ластоногих до норм оборотного водоснабжения [Электронный ресурс] // «Инженерный вестник Дона», 2011, №1. – Режим

доступа: <http://www.ivdon.ru/magazine/archive/n1y2011/380> (доступ свободный) – Загл. с экрана. – Яз. рус.

21. Серпокрылов Н.С., Петренко С.Е., Борисова В.Ю. Повышение эффективности и надежности очистки сточных вод на разных стадиях эксплуатации очистных сооружений [Электронный ресурс] // «Инженерный вестник Дона», 2013, №3. - Режим доступа: <http://www.ivdon.ru/magazine/archive/n2y2013/1602> (доступ свободный) – Загл. с экрана. – Яз. рус.