

Выбор оптимального катодного материала для синтеза растворов гипохлорита натрия медицинского назначения в бездиафрагменном электролизере

*Д. В. Гиренко, А. Б. Величенко

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет»,
пр. Гагарина, 8, г. Днепр (Днепропетровск), 49005, Украина, *e-mail: dygir@mail.ru

Изучены особенности катодного восстановления ClO^- и ClO_3^- ионов в бездиафрагменном электролизере синтеза растворов гипохлорита натрия для медицины и ветеринарии. Показано, что в гальваностатических условиях проведения электролиза скорость восстановления гипохлорит-иона определяется катодной плотностью тока и практически не зависит от материала катода. Существенно уменьшить потери ClO^- на катоде, особенно при высоких объемных плотностях тока, можно посредством проведения электролиза при катодной плотности тока более 40 mA/cm^2 . Показано, что для проточных электролизеров коаксиальной конструкции наиболее оптимальным является использование катода из титана марки ВТ1-0 с полированной поверхностью.

Ключевые слова: гипохлорит натрия, хлорат натрия, катодные процессы, синтез растворов, материал катода, проточный электролизер.

УДК 661.158

ВВЕДЕНИЕ

Растворы гипохлорита натрия (ГХН) проявляют высокую биологическую активность в отношении многих грамположительных и грамотрицательных бактерий, большинства патогенных грибов, вирусов и простейших [1]. Активные компоненты таких растворов (гипохлорит-ион и хлорноватистая кислота) способны снижать резистентность микрофлоры к антибиотикам, повышая их эффективность, разрушать токсические метаболиты, представленные продуктами распада микробов, лейкоцитов и тканей, и устранять нарушения микроциркуляции физиологических жидкостей [2]. В современной медицине низкоконцентрированные растворы гипохлорита натрия, дополнительно содержащие 9 г/л хлорида натрия, находят широкое применение в качестве антисептических средств для наружного и местного применения, а также для прямой детоксикации организма при внутривенном применении [3]. Растворы гипохлорита натрия практически не токсичны, не вызывают аллергических реакций, а их компоненты не накапливаются в организме человека и животных.

В растворах ГХН всегда присутствует в качестве примеси хлорат натрия. Образование хлоратов обусловлено в основном как недостатками технологии их получения [4–5], так и наличием примесей в исходных реагентах, которые могут выступать в качестве катализаторов разложения действующего вещества по хлоратному механизму. Действуя как яды крови [6], хлораты переводят гемоглобин в метгемоглобин и вызы-

вают распад красных кровяных телец. Содержание хлоратов в антисептических и дезинфицирующих растворах должно быть минимально возможным.

Получение высокочистых растворов гипохлорита натрия (ГХН) для медицины и ветеринарии является сложной задачей, которая может быть решена как чисто химическим, так и электрохимическим путем. Для организации синтеза растворов ГХН химическим методом необходимы источник высокочистого газообразного хлора и раствор NaOH без посторонних примесей (в том числе карбонатов). Получаемые в абсорбере растворы требуют существенной корректировки рН, содержания гипохлорита и хлорита натрия. Такой метод получения растворов ГХН достаточно сложно реализовать в компактном, простом в использовании и безопасном устройстве. Электрохимический способ, основанный на электролизе низкоконцентрированных растворов хлорида натрия, лишен приведенных недостатков. Реализация данного метода в электрохимических реакторах проточного типа позволяет организовать непрерывное получение растворов ГХН с заданными параметрами. При этом возможно создание компактных автоматизированных установок синтеза растворов гипохлорита натрия, при необходимости прямо в местах их потребления. Реактор может быть построен на основе проточных электрохимических ячеек с разделенным или неразделенным электродным пространством [7, 8]. Оба способа реализации процесса электролиза имеют свои преимущества и недостатки. Наличие диафрагмы усложняет и удорожает конструкцию, повышает

затраты электроэнергии, однако позволяет получать растворы с максимально возможной концентрацией ГХН. Отсутствие диафрагмы упрощает и удешевляет конструкцию, снижает энергозатраты, позволяет синтезировать растворы гипохлорита натрия с рН 8,0–9,0, однако приводит к частичной потере гипохлорита натрия за счет восстановления на катоде [9, 10].

В прикладной электрохимии для электролиза водных растворов солей применяются проточные электролизеры как с плоскими, так и с коаксиально расположенными цилиндрическими электродами. Преимуществом электролизеров с плоскими электродами являются компактность и зачастую более низкая стоимость плоских электродов по сравнению с цилиндрическими. Преимуществами коаксиальной конструкции ячейки являются равномерное распределение потока электролита вдоль поверхности электродов, одинаковая скорость течения в любом сечении электродной камеры, отсутствие застойных зон и областей медленного потока. Такие электрохимические модули характеризуются высокой унификацией, которая упрощает их изготовление, обеспечивает гибкость при создании электрохимических реакторов с заданной производительностью.

Оптимизация параметров электролиза (выбор электродных материалов, величины и соотношение электродных плотностей тока, конструкции ячейки и т.д.) позволяет существенно повысить эффективность синтеза растворов гипохлорита натрия, а также их чистоту.

Материал катода, наряду с необходимой электрокаталитической активностью и селективностью по отношению к процессам катодного восстановления кислородсодержащих соединений хлора, должен удовлетворять ряду дополнительных требований:

- обладать высокой коррозионной стойкостью в хлорид- и гипохлоритсодержащих средах;
- быть безопасным для человека и животных;
- являться пригодным для изготовления электрохимических модулей как с коаксиально, так и с плоскопараллельно расположенными электродами;
- иметь по возможности низкую стоимость.

К материалам с такими требованиями относятся: титан, титан с электролитическим или пиролитическим покрытием на основе металлов платиновой группы, легированная нержавеющая сталь, устойчивая в хлоридных средах (12X18H10T, 08X18H10T, 08X22H6T), никель.

В данной статье рассмотрены закономерности катодного восстановления гипохлорит- и хлоратионов на различных электродах в электролизерах без мембраны. А также рассмотрен выбор мате-

риала катода для получения растворов гипохлорита натрия высокой чистоты.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Кинетические измерения проводили в термостатированной ячейке без разделенного электродного пространства объемом 400 см³. Для исключения влияния анодных процессов на интерпретацию закономерностей, протекающих на катоде, часть экспериментов выполнена в ячейке с диафрагмой. В катодном пространстве рН на уровне 8,0–8,5 поддерживали путем добавления с необходимой объемной скоростью раствора 2 М HCl. Ячейка с разделенным электродным пространством сделана из полиметилметакрилата. Электродные пространства отделены друг от друга диффузионной полиэтиленовой диафрагмой Daramic HP 200 площадью 20 см². Объем электролита в катодном пространстве составлял 200 см³.

Электроды изготовлены из листовой платины, титана ВТ1-0 и ВТ1-00, никеля и нержавеющей стали 12X18H10T. Обратная сторона электродов изолирована эпоксидной смолой. После полимеризации смолы ее поверхность промывалась ацетоном для удаления органических компонентов, способных переходить в раствор. Далее для удаления остатков отвердителя электрод выдерживался в течение 24 часов в 10% уксусной кислоте. Для вольтамперметрических измерений геометрическая площадь электродов составляла 0,3 см². В остальных случаях, в зависимости от условий эксперимента, площадь электродов равнялась 4,4; 8,8; 13,2; 17,6 см². Вращающийся дисковый электрод изготовлен из платинового цилиндра сечением 0,2 см², смонтированного в корпусе из фторопласта (Pt-ВДЭ).

Для демонстрации влияния материала катода на кинетические закономерности синтеза гипохлорита натрия в проточных электролизерах были изготовлены проточные ячейки коаксиального типа с цилиндрическим центральным анодом (65 см²) и внешним катодом (100 см²). Электроды смонтированы в двух фторопластовых головках, снабженных штуцерами для подвода и отвода электролита [8]. Анод изготовлен из титанового прута ВТ1-0 диаметром 10 мм, на поверхность которого пиролитически нанесено электрокаталитическое покрытие на основе диоксида олова, легированного оксидом иридия (Ti/SnO₂-IrO₂). Катод изготавливался из трубы Ø16x1,0 выполненной из титана ВТ1-0 или нержавеющей стали 12X18H10T. Исходный раствор в проточные ячейки подавался перистальтическим насосом.

Электроды поляризовали с помощью источника постоянного тока Б5-47. Перемешивание

осуществляли компактной электрической мешалкой. Вольтамперометрические измерения проводились в термостатируемой трехэлектродной ячейке при 25°C с помощью потенциостата ПИ-50-1.1. Все потенциалы приведены относительно насыщенного хлорсеребряного электрода сравнения.

Исходные растворы готовили на бидистиллированной воде и растворе хлорида натрия квалификации «х.ч.» Раствор гипохлорита натрия концентрацией 1000–1100 мг/л получали электролизом раствора 9 г/л NaCl в электролизере проточного типа [8].

Концентрацию гипохлорита и хлората натрия в получаемых растворах определяли йодометрическим титрованием [11].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На вольтамперограммах, полученных на Pt-ВДЭ в растворе, содержащем 1,0 М NaClO₄, 0,15 М NaCl и 0,015 М NaClO, наблюдается несколько характерных участков (рис. 1): волна предельного тока при потенциалах -0,2 – -0,8 В, обусловленная реакцией восстановления гипохлорит-иона (участок I) и экспоненциальный рост тока, обусловленный реакцией выделения водорода (участок II). Как следует из рис. 1, зависимость предельной плотности тока i_D прямо пропорциональна корню квадратному частоты вращения электрода, что указывает на его диффузионную природу. Таким образом, на платине восстановление гипохлорит-иона в области концентраций до 0,015 М (максимально возможная концентрация ГХН в синтезируемых растворах) лимитируется стадией диффузии.

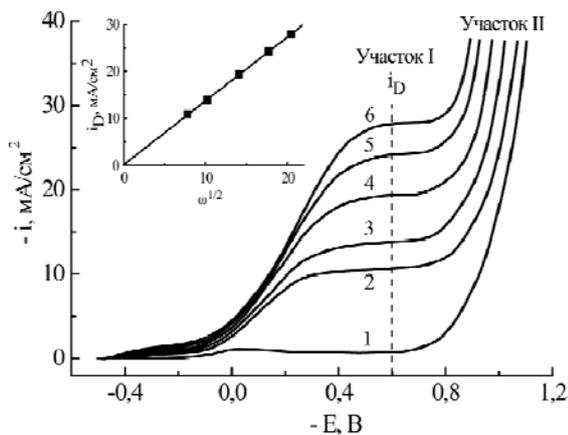


Рис. 1. Вольтамперограммы на Pt-ВДЭ в растворе 1 М NaClO₄ + 0,15 М NaCl + 0,015 М NaClO. Скорость развертки потенциала 1 мВ/с. Скорость вращения ВДЭ, об/мин: 1 – 0; 2 – 580; 3 – 1000; 4 – 1900; 5 – 3000; 6 – 4000.

На стационарных электродах из различных материалов (Pt, Ni, Ti, нержавеющая сталь) вольтамперометрические измерения проводили в условиях принудительной конвекции электро-

лита. Скорость движения электролита относительно поверхности электродов (6x5 мм) варьировали путем изменения частоты вращения мешалки, расположенной в центре ячейки. Скорость вращения мешалки варьировали за счет изменения напряжения питания электромотора постоянного тока. Для максимальной корректности эксперимента были воспроизведены все условия, в том числе форма и размер электродов, а также их взаимное расположение относительно мешалки и границ ячейки. Как следует из рис. 2, на стационарном Pt электроде форма кривых при различных интенсивностях перемешивания не отличается от вольтамперограмм на Pt-ВДЭ (рис. 1). При этом наблюдается линейная зависимость величины предельной плотности тока (i_D) от напряжения на мешалке, что указывает на диффузионный контроль процесса. На других электродных материалах видна аналогичная зависимость, что также указывает на восстановление ClO⁻ при катодных плотностях тока выше 15–20 мА/см² в диффузионной области.

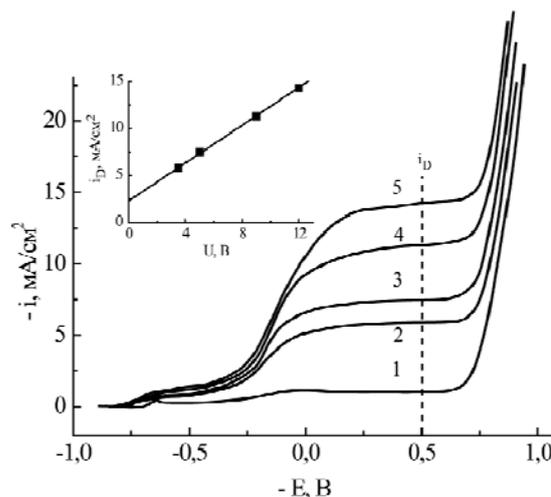


Рис. 2. Вольтамперограммы на стационарном Pt (0,3 см²) электроде в растворе 1 М NaClO₄ + 0,15 М NaCl + 0,015 М NaClO в условиях различных интенсивностей перемешивания. Скорость развертки потенциала 1 мВ/с. Напряжение на мешалке U, В: 1 – 0; 2 – 3,5; 3 – 5; 4 – 9; 5 – 12.

Материал катода оказывает существенное влияние на перенапряжение восстановления гипохлорит-иона (рис. 3). Так, например, на платине начало роста тока, соответствующее восстановлению ClO⁻, наблюдается при +0,3 В, на стали и никеле – при -0,25 В, а на титане (ВТ1-0) – при -0,8 В. Марка титана также оказывает влияние на перенапряжение катодных процессов. На титане ВТ1-00 потенциалы выделения водорода смещены на 40 мВ в анодную область, а восстановления ClO⁻ – на 70 мВ в катодную, и, как следствие, площадка предельного тока участка I едва различима. Способ изготовления платинового электрода, который оказывает влияние на текстуру и состояние поверх-

ности, также влияет на потенциалы восстановления гипохлорит-иона. Так, на отлитом в форму и механически обработанном Pt-ВДЭ рост тока наблюдается при +0,1 В (рис. 1), в то время как на плоском стационарном Pt электроде, изготовленном из прокатанной платиновой пластины, рост тока заметен при +0,3 В (рис. 2). При этом потенциалы начала выделения водорода практически не отличаются.

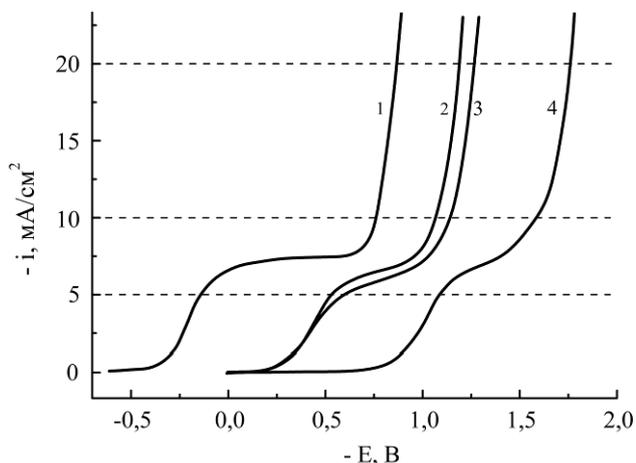


Рис. 3. Вольтамперограммы на стационарных Pt (1), Ni (2), стальном 12X18H10T (3) и титановом VT1-0 (4) электродах ($S = 0,3 \text{ см}^2$) в растворе 1 M $\text{NaClO}_4 + 0,15 \text{ M NaCl} + 0,015 \text{ M NaClO}$. Напряжение на мешалке 5 В. Скорость развертки потенциала 1 мВ/с.

Необходимо отметить, что при стационарном потенциале поверхность никеля в присутствии в растворе NaClO в концентрациях более $4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ подвергается интенсивному коррозионному разрушению, что делает Ni практически не пригодным в качестве материала катода для бездиафрагменного электролиза растворов NaCl .

Как следует из полученных на Pt электроде парциальных кривых выделения водорода и восстановления ClO^- (рис. 4), при увеличении плотности тока растет скорость выделения водорода, при практически постоянной скорости восстановления гипохлорит-иона, которая определяется величиной предельного тока, что приводит к уменьшению выхода по току реакции восстановления ClO^- . При потенциалах, соответствующих началу выделения водорода на парциальной кривой восстановления гипохлорита, наблюдается рост тока, обусловленный дополнительным перемешиванием приэлектродного пространства выделяющимся газом. На рис. 4 приведены значения выхода по току (ВТ) реакции восстановления гипохлорит-иона, рассчитанные из величин суммарного и парциального токов. Увеличение катодной плотности тока должно приводить к уменьшению потери гипохлорита натрия. Причем наряду с гидродинамическими условиями существенную роль должна играть реальная площадь поверхности электрода.

На катоде с развитой поверхностью потери ГХН будут более существенными, чем на гладком электроде. Эксперимент в ячейке с разделенными электродными пространствами в условиях поддержания постоянной объемной плотности тока показал применимость выводов, сделанных на основании анализа вольтамперометрических измерений, к закономерностям восстановления гипохлорита натрия в условиях стационарного электролиза. Катодную плотность тока в эксперименте варьировали путем изменения геометрической площади катода при прочих постоянных условиях электролиза. Анализ экспериментальных данных показывает (табл. 1), что материал катода не оказывает существенного влияния на концентрацию ГХН. При этом увеличение плотности тока приводит к уменьшению выхода по току восстановления ClO^- . При катодной плотности тока 10 mA/cm^2 за 30 мин электролиза ВТ восстановления NaClO составил более 85%, а при 40 mA/cm^2 – менее 30%. Некоторое отличие в значениях убыли концентрации ГХН при заданной габаритной плотности тока для различных материалов вызвано, по-видимому, отличиями в реальной поверхности катодов. Как продемонстрировано на примере электролиза с титановым катодом (табл. 1), увеличение степени шероховатости поверхности приводит к падению скорости восстановления NaClO за счет уменьшения истинной плотности тока.

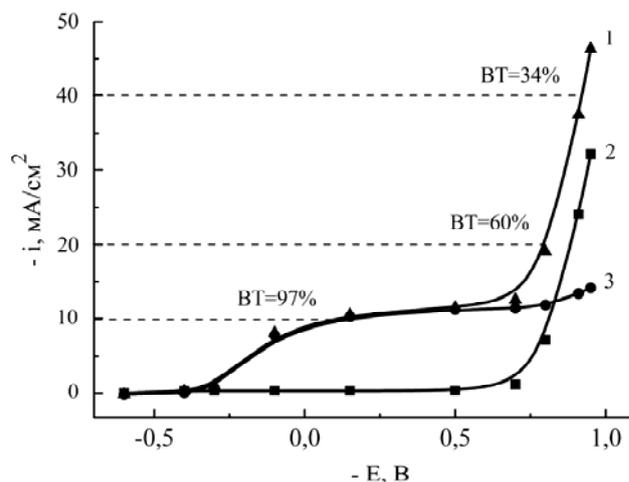


Рис. 4. Суммарная (1) и парциальные стационарные вольтамперные кривые выделения H_2 (2) и восстановления ClO^- (3) на Pt электроде в растворе $0,15 \text{ M NaCl} + 1,0 \text{ M NaClO}_4 + 0,015 \text{ M NaClO}$ в условиях перемешивания электролита. ВТ – выход по току восстановления ионов ClO^- .

Следует отметить, что приведенные в табл. 1 выходы по току являются интегральными за 40 минут электролиза. В процессе стационарного электролиза в катодном пространстве ячейки с диафрагмой происходит постепенное уменьшение концентрации ГХН и, как следствие, снижение парциального тока восстановления ClO^- и

Таблица 1. Выход по току реакции восстановления NaClO в ячейке с разделенным электродным пространством в условиях поддержания pH 8,5 католита. Начальная концентрация NaClO 1090 мг/л. Ток 176 мА. Площадь катода 17,6; 8,8 и 4,4 см². Время электролиза 40 мин. Перемешивание

Материал катода	$i_K = 10 \text{ мА/см}^2$		$i_K = 20 \text{ мА/см}^2$		$i_K = 40 \text{ мА/см}^2$	
	C(NaClO), мг/л	ВТ, %	C(NaClO), мг/л	ВТ, %	C(NaClO), мг/л	ВТ, %
Платина	540	87,9	776	50,2	910	28,8
Никель	535	88,7	763	52,3	898	30,7
Титан ВТ1-0 (полиров.)	550	86,3	780	49,6	921	27,0
Титан ВТ1-0 (матовый)	530	89,5	690	64,0	840	40,0
12X18Н10Т	555	85,5	785	48,8	925	26,4

соответственно мгновенного выхода по току. Интегральный ВТ также будет уменьшаться во времени. Так, например, на титановом катоде средний выход по току за 15 мин электролиза ($i_K = 20 \text{ мА/см}^2$) составляет 58%, за 30 мин – 50%, а за 60 мин – 39%. Снизить потери ГХН за счет его восстановления на катоде можно изменением гидродинамического режима проведения процесса. Уменьшение скорости вращения мешалки в два раза приводит к снижению ВТ реакции восстановления гипохлорита на титане при 40 мА/см² с 27 до 18%, а при 20 мА/см² – с 50 до 31%.

Рассмотрим протекание синтеза гипохлорита натрия в стационарной ячейке без диафрагмы. Такой процесс характеризуется рядом особенностей. Объемная концентрация ГХН определяется соотношением скоростей его образования и дальнейшего превращения. Скорость образования NaClO зависит от силы тока электролиза и выхода по току, который определяется условиями проведения процесса и каталитической активностью анодного материала. Как показано в [12], основной вклад (75–95%) в потерю ГХН вносит его восстановление на катоде и только 5–25% – окисление на аноде с образованием хлорита и хлората. При стационарном электролизе низкоконцентрированных растворов NaCl значительный интерес представляет информация о зависимости концентрации ГХН в растворе от объемной плотности тока электролиза ($i_{об}$). Обычно для увеличения концентрации и уменьшения времени достижения ее заданного значения прибегают к увеличению силы тока или уменьшению объема раствора, подвергающегося электролизу. Проведение процесса при высоких анодных плотностях тока ведет к росту содержания хлоратов в получаемых растворах, что зачастую является не приемлемым [13]. Однако увеличение $i_{об}$ за счет снижения объема электролита, при всех прочих постоянных условиях электролиза, не приводит к пропорциональному росту концентрации ГХН в растворе. Например, при $i_A = 40 \text{ мА/см}^2$ и $i_K = 20 \text{ мА/см}^2$ ($S_K = 17,6 \text{ см}^2$) уменьшение объема электролита в электролизере в 2 раза (рост объемной плотности тока $i_{об}$ с

0,6 до 1,2 А/л) приводит к возрастанию концентрации ГХН только на 49% – с 450 до 670 мг/л, а при увеличении $i_{об}$ с 1,2 до 2,4 А/л концентрация ГХН увеличивается еще меньше – с 670 до 850 мг/л, что составляет 27% от теоретического значения. Как показано выше, повышая катодную плотность тока, можно существенно снизить потери ГХН на катоде. Действительно, уменьшение площади катода в 4 раза приводит к существенному сокращению потерь NaClO: при $i_K = 80 \text{ мА/см}^2$ ($S_K = 4,4 \text{ см}^2$) увеличение объемной плотности тока $i_{об}$ с 0,6 до 1,2 А/л вызывает рост концентрации ГХН уже на 86% – с 462 до 855 мг/л, а при возрастании $i_{об}$ с 1,2 до 2,4 А/л концентрация ГХН увеличивается на 53% – с 850 до 1300 мг/л (рис. 5).

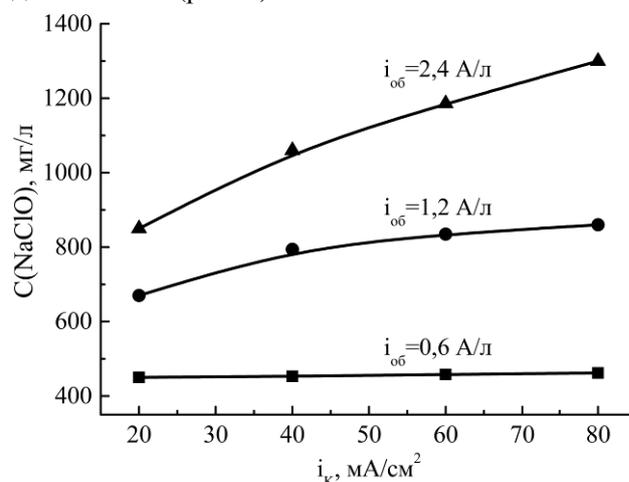


Рис. 5. Влияние величины катодной плотности тока на концентрацию NaClO при электролизе в стационарной ячейке раствора 9 г/л NaCl на Pt аноде и катоде из полированного титана (ВТ1-0) в условиях различной объемной плотности тока ($i_{об}$). Ток электролиза $I = 350 \text{ мА}$. Анодная плотность тока $i_A = 40 \text{ мА/см}^2$. Время электролиза 60 мин. Напряжение на мешалке 5 В.

Как известно [13, 14], накопление хлоратов в процессе электролиза растворов NaCl протекает по нескольким основным маршрутам: последовательное окисление на поверхности анода или в поверхностном слое C^- до ClO_3^- ; окисление на аноде доставляемых из объема частиц ClO^- , HClO или Cl_2 (основной вклад); протекание объемных окислительно-восстановительных реакций. Вклад того или иного пути образования

хлората зависит от условий проведения процесса и материала анода. Если электролиз ведется без диафрагмы, то в общую концентрацию хлората свой вклад будет вносить его восстановление на катоде. В рассматриваемых условиях получения растворов гипохлорита натрия концентрация хлоратов обычно не превышает 100 мг/л. Анализ кинетических данных по восстановлению хлората из раствора 9 г/л NaCl, 100 мг/л NaClO₃ в ячейке с разделенным электродным пространством на Ti катоде (ток 360 мА; площадь катода: 17,6; 8,8 и 4,4 см²; pH 8,4) показал, что заметное восстановление хлората начинается при катодных плотностях тока более 20 мА/см². При $i_K = 20$ мА/см² убыль концентрации хлората натрия за 60 мин электролиза составила 2 мг/л; при 40 мА/см² – 16 мг/л, а при 80 мА/см² – 25 мг/л.

Для того чтобы продемонстрировать влияние объемной плотности тока на накопление NaClO₃ при электролизе раствора NaCl в ячейке без диафрагмы, в качестве анода была взята платина как анодный материал с высоким выходом по току хлората. Варьирование объемной плотности тока приводит к существенному изменению концентрации NaClO₃ в растворе. Так, повышение $i_{об}$ с 0,6 до 2,4 А/л (при $i_A = 40$ мА/см²; $i_K = 20$ мА/см²) ведет к росту концентрации хлората в 5,75 раза – с 72 до 414 мг/л. Это вызвано тем, что вместе с уменьшением объема электролита растет скорость образования хлората из-за увеличения объемной концентрации гипохлорита. При низкой объемной плотности тока ($i_{об} = 0,6$ А/л) возрастание катодной плотности тока (с 20 до 80 мА/см²), с одной стороны, практически не влияет на концентрацию NaClO в объеме (рис. 5), а с другой стороны, приводит к уменьшению концентрации NaClO₃ в 1,5 раза – с 84 до 56 мг/л, что находится в удовлетворительном согласии с приведенными выше данными по восстановлению хлората натрия в ячейке с диафрагмой.

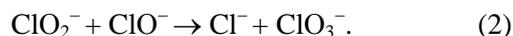
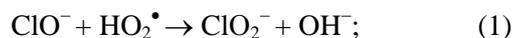
Таким образом, при электролизе растворов NaCl в электролизере без диафрагмы для минимизации потерь ГХН вследствие его восстановления на катоде и уменьшения скорости накопления хлората электролиз необходимо проводить при максимально возможных катодных плотностях тока. В гальваностатических условиях проведения электролиза все рассмотренные катодные материалы характеризуются близкой скоростью восстановления гипохлорит иона. При этом материал катода будет оказывать влияние в основном на поляризацию и соответственно величину напряжения на электролизере.

При создании бездиафрагменных электролизеров синтеза растворов гипохлорита натрия

необходимо также учитывать возможность восстановления растворенного в электролите кислорода на катоде. Образующиеся продукты восстановления могут вступать в реакцию с кислородсодержащими соединениями хлора, оказывая влияние как на содержание гипохлорита, так и хлората в получаемых растворах.

В растворах, содержащих гипохлорит натрия, на электродах из Pt, Ni, Ti и стали 12Х19Н10Т восстановлению ClO⁻ предшествует волна тока восстановления растворенного кислорода. На Pt-ВДЭ она наблюдается в области потенциалов -0,5÷-0,1 В (рис. 1), причем ток волны прямо пропорционален $\omega^{1/2}$, что указывает на его диффузионный характер. При искусственном насыщении раствора кислородом предельный ток данной волны растет на всех катодных материалах.

При электролизе раствора NaCl в ячейке без разделенного электродного пространства на концентрацию образующегося гипохлорита и хлората незначительное влияние оказывает взаимное расположение электродов. Если катод расположить непосредственно за анодом так, чтобы в условиях перемешивания его омывал формирующийся на аноде кислородный газовый шлейф, то наблюдается незначительное уменьшение скорости накопления гипохлорита и увеличение концентрации хлората по сравнению со случаем диаметрально противоположного взаимного расположения электродов. Увеличение скорости накопления хлората, вероятно, происходит вследствие образования при восстановлении O₂ частиц, которые способны окислять гипохлорит как минимум до ClO₂⁻. Такими частицами могут быть, например, гидропероксил-радикал HO₂[•] или анион-радикал O₂^{-•} [15]. Далее хлорит-ион вступает в быструю реакцию с гипохлоритом с образованием хлората [14, 16]:

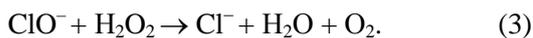


Для подтверждения сделанного предположения был проведен электролиз в ячейках с разделенными и неразделенными электродными пространствами. В качестве исходного был взят раствор, содержащий 9 г/л NaCl, 1100 мг/л NaClO и 19 мг/л NaClO₃. Электролиз проводили с титановым катодом ($i_K = 20$ мА/см²) в условиях обдувки его кислородом из электрохимического генератора. Для того чтобы учесть возможность убыли концентрации гипохлорита натрия за счет десорбции хлорноватистой кислоты из раствора при продувке кислородом, в электролит без электродов продували кислород при перемешивании в течение 30 минут. При этом существен-

Таблица 2. Влияние обдувки кислородом катода на изменение концентрации NaClO и NaClO_3 при электролизе раствора, содержащего 9 г/л NaCl , 1100 мг/л NaClO и 19 мг/л NaClO_3 , в ячейке с разделенным и не разделенным электродным пространством. Анод $\text{Ti/SnO}_2\text{-IrO}_2$ (4,4 см²), катод Ti (8,8 см²); объем электролита в ячейке без диафрагмы и в катодном пространстве ячейки с диафрагмой 250 мл; время электролиза 30 мин; ток 176 мА

Ячейка	Условия	$C(\text{NaClO})$, мг/л	$C(\text{NaClO}_3)$, мг/л
Без диафрагмы	Продувка O_2 без электродов	1098	19,0
Без диафрагмы	Без продувки	1346	28,5
	Продувка O_2	1339	31,2
С диафрагмой. Катодное пространство	Без продувки	818	18,4
	Продувка O_2	806	20,7

ного изменения концентрации зафиксировано не было (табл. 2). Как следует из данных табл. 2, обдувка кислородом катода приводит к уменьшению скорости накопления гипохлорита и росту концентрации хлората в растворе. Анализ полученных результатов показывает, что только часть ионов гипохлорита окисляется продуктами восстановления кислорода с образованием хлората. Еще некоторое количество ионов ClO^- может восстанавливаться до хлорид-ионов, образующихся при восстановлении кислорода пероксидом водорода, по реакции [16, 18]:



Восстановления кислорода на катоде можно полностью избежать, проводя электролиз в электрохимической ячейке с диафрагмой. Однако использование современных анодных материалов позволяет свести до минимума количество выделяющегося кислорода. При использовании электрокатализаторов на основе диоксида олова, легированного металлами платиновой группы, выход по току гипохлорита натрия может достигать 95%. Если даже выход по току кислорода составляет 20%, а водорода 90%, то концентрация кислорода в выделяющейся газовой смеси, без учета паров воды и хлорноватистой кислоты, будет составлять не более 10 мол.%. При этом электролит в прикатодном пространстве будет максимально обогащен водородом вследствие интенсивного выделения последнего. Как следует из табл. 2, даже обдувание катода чистым кислородом не приводит к заметному росту концентрации хлората и соответствующему уменьшению содержания гипохлорита.

Таким образом, при использовании для синтеза гипохлорита натрия высокоэффективных анодных электрокатализаторов негативный эффект восстановления кислорода на катоде в системах без разделенного электродного пространства может иметь место, однако он не является существенным. Использование диафрагмы в конструкции электролизера для предотвращения восстановления кислорода на катоде в данном случае не является целесообразным.

Как было отмечено выше, для получения высокочистых растворов гипохлорита натрия перспективными являются электрохимические реакторы проточного типа, построенные на основе электрохимических ячеек-модулей с коаксиальным расположением электродов. На практике синтез гипохлорита осуществляется на анодах, изготовленных из титана с пиролизически нанесенными электрокатализаторами на основе различных оксидов или с покрытием металлами платиновой группы [18]. Следует отметить, что электрокаталитическое покрытие технологически удобнее наносить на внешнюю поверхность трубы или прута. В связи с этим центральный электрод выступает в роли анода, а внешний цилиндрический электрод ячейки является катодом. При таком взаимном расположении электродов использование катода с электрокаталитическим покрытием не является целесообразным. Дело в том, что нанесение равномерного и компактного гальванического или пиролизического покрытия на внутреннюю поверхность трубчатого катода представляет достаточно сложную технологическую задачу. В связи с этим рациональным, на наш взгляд, является изготовление катода из титановой или стальной трубы с непокрытой внутренней поверхностью.

Согласно нашим данным, при получении низкоконцентрированных растворов гипохлорита натрия материал катода не оказывает существенного влияния на кинетические закономерности восстановления гипохлорит- и хлорат-ионов. Для демонстрации влияния материала катода на состав получаемых растворов был собран электролизер, состоящий из двух и трех последовательно соединенных проточных ячеек коаксиального типа с внешним титановым катодом ВТ1-0 [8]. После проведения эксперимента титановые катоды были заменены на стальные марки 12Х18Н10Т. Как следует из анализа табл. 3, материал катода не оказывает существенного влияния на концентрацию гипохлорита натрия в получаемых растворах. Основное воздействие материала электрода заключается в разном вкладе величины катодной поляризации в общее напряжение на каждой ячейке. При силе тока 3 А напряжение на одной проточной ячейке коакси-

Таблица 3. Влияние материала катода на параметры работы электролизера, составленного из двух и трех проточных ячеек коаксиального типа. Объемная скорость подачи исходного раствора NaCl (9 г/л): 10 л/ч.

I, А	i_A , мА/см ²	i_K , мА/см ²	Число ячеек	Материал катода: Ti (BT1-0)			Материал катода: сталь		
				U, В	[NaClO], мг/л	W(NaClO), кВт·ч/кг	U, В	[NaClO], мг/л	W(NaClO), кВт·ч/кг
2	30	20	2	7,6	594	2,84	6,8	600	2,52
			3	11,4	761	3,33	10,1	767	2,93
3	45	30	2	8,4	940	2,98	7,9	946	2,78
			3	12,5	1156	3,60	11,9	1160	3,42
4	60	40	2	9,1	1169	3,46	8,8	1180	3,31
			3	13,5	1496	4,01	12,9	1499	3,82

ального типа, укомплектованной стальным катодом, составляет в среднем 3,7–3,8 В, а с титановым катодом – 4,1–4,2 В. По мере увеличения силы тока эта разница в напряжениях уменьшается из-за роста вклада омических потерь в газонаполненном электролите. При низких токовых нагрузках (2 А) и использовании стального катода наблюдается максимальный выигрыш в затратах электроэнергии на синтез 1 кг NaClO, который составляет не более 400 Вт·ч/кг, а при 4 А – не более 200 Вт·ч/кг. При синтезе базового раствора для медицины и ветеринарии, содержащего 1 г/л NaClO, применение стального катода будет приводить к экономии электроэнергии на уровне 0,2–0,4 Вт·ч/л. Несмотря на незначительную энергоэффективность, использование стального катода не является оправданным с точки зрения высокой вероятности развития питтинговой коррозии в хлорид-гипохлоритных растворах в отсутствие поляризации [19, 20]. Попадающие при этом в раствор продукты коррозии выступают катализаторами разложения гипохлорита, что значительно сокращает срок хранения растворов [21].

На содержание хлоратов в получаемых растворах материал катода также не оказывает существенного влияния. Таким образом, наиболее оптимальным материалом катода для изготовления проточных электрохимических реакторов, особенно с коаксиальным расположением электродов, является титан марки BT1-0 с полированной рабочей поверхностью. Катоды, изготовленные из титановой BT1-0 холоднокатаной трубы, прошли длительные ресурсные испытания в компактных электрохимических реакторах получения растворов гипохлорита натрия для ветеринарии [8]. При поляризации током 35 мА/см² катоды проработали более 5 тыс. часов в условиях синтеза растворов гипохлорита натрия концентрацией 1,0 г/л без изменения своих электрохимических свойств и признаков коррозионных разрушений.

ВЫВОДЫ

В процессе получения низкоконцентрированных растворов гипохлорита натрия путем

электролиза раствора 9 г/л NaCl в электролизере без разделенного электродного пространства восстановление ионов ClO⁻ на катоде при плотностях тока выше 20 мА/см² протекает в области диффузионной кинетики. Потери гипохлорита при этом практически не зависят от материала катода. Минимизировать потери ClO⁻ можно, если проводить процесс при высоких катодных плотностях тока. При этом увеличивается поляризация электрода и растет скорость выделения водорода практически при неизменной скорости восстановления на предельном токе гипохлорит-иона, что приводит к уменьшению выхода по току реакции восстановления ClO⁻. Проведение электролиза при высоких катодных плотностях тока особенно важно, когда в растворе достигаются концентрации NaClO больше 500 мг/л. Увеличение катодной плотности тока с 20 до 80 мА/см² позволяет повысить концентрацию NaClO в растворе более чем на 50%. Катоды для рассматриваемого процесса должны иметь поверхность с минимальным коэффициентом шероховатости. Для получения низкоконцентрированных растворов гипохлорита натрия (до 1500 мг/л NaClO) в бездиафрагменных электролизерах проточного типа наиболее оптимальным катодным материалом является титан марки BT1-0.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kim H.J., Lee J.G., Ju Wan Kang J.W., Cho H.J. *The Laryngoscope*. 2008, **118**(10), 1862–1867.
2. Сергиенко В.И. *Эфферентная терапия*. 1996, (4), 28–31.
3. Гостищев В.К., Федоровский Н.М. *Хирургия*. 1994, (4), 48–50.
4. Гринберг В.А., Скундин А.М., Хохряков Ю.Б. *Способ и устройство для получения высокочистых растворов гипохлорита натрия медицинского назначения*. РФ пат. 2110999, 1998. Бюл. № 14.
5. Величенко А.Б., Гиренко Д.В., Лукьяненко Т.В. *Вопросы химии и химической технологии*. 2006, (6), 160–164.
6. Zerbinì I., Ceretti E., Villarini M. *Water Res.* 2008, (42), 4075–4082.
7. Гринберг В.А., Скундин А.М., Тусева Е.К. *Электрохимия*. 1997, **33**(5), 624–628.

8. Гиренко Д.В., Величенко А.Б. *Вестник НТУ «ХПИ»*. 2014, (5), 125–136.
9. Bashtan S.Yu., Goncharuk V.V., Chebotareva R.D. et al. *Desalination*. 1999, (126), 77–82.
10. Krstajic N., Nakic V., Spasojevic M. *J Appl Electrochem*. 1991, **21**(7), 637–641.
11. Гиренко Д.В., Вашкевич Е.Ю., Николенко Н.В. *Вопросы химии и химической технологии*. 2016, (2), 14–18.
12. Гиренко Д.В., Пилецкая А.А., Величенко А.Б. *Вопросы химии и химической технологии*. 2013, (3), 199–204.
13. Neodo S., Rosestolato D., Ferro S., De Battisti A. *Electrochim Acta*. 2012, **80**, 282–291.
14. Jung Y.J., Baek K.W., Oh B.S. et al. *Water Res*. 2010, **44**, 5345–5355.
15. Tarasevich M., Sadkowski A., E. Yeager E. Oxygen Electrochemistry. In book: *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*. Conway B.E., Bockris J.O'M., Yeager E., White R., Khan S.U.M., White R.E. – Ed. NY, Plenum Press, 1983, **7**, p. 301–398.
16. Siddiqui M.S. *Water Res*. 1996, **30**(9), 2160–2170.
17. Maetzke A., Jensen S.J.K. *Chem Phys Lett*. 2006, **425**, 40–43.
18. Spasojevic M., Ribic-Zelenovic L. *Ceram Int*. 2012, **38**, 5827–5833.
19. Huang Y. *B Mater Sci*. 2002, **25**(1), 47–51.
20. Loto R.T. *Journal of Materials and Environmental Science*. 2013, **4**(4), 448–459.
21. Sizeneva I., Kondrashova N.B., Val'tsifer V.A. *Russ J Appl Chem*. 2005, **78**(4), 541–545.

Поступила 12.04.16

После доработки 23.06.16

Summary

Under study were the peculiarities of the cathode recovery of ClO^- and ClO_3^- ions in a non-membrane electrolyzer for the synthesis of Sodium Hypochlorite solutions to be used in medicine of humans and non-humans. It is shown that under the galvanostatic conditions of the electrolysis, the rate of the reduction of hypochlorite ions depends on the cathode current density but is not significantly dependent on the cathode material. It is found that it is possible to greatly low the loss of ClO^- on the cathode, especially at high current concentrations, through the electrolysis at a current density over 40 mA/cm^2 . It is demonstrated that for a flow-through cell of a co-axial construction, the most appropriate material for the cathode is the titanium of the grade VT 1-0 (BT 1-0), with polishing the surface.

Keywords: sodium hypochlorite, sodium chlorate, cathode processes, synthesis of solutions, cathode material, flow-through cell.