

Температурно-кинетические исследования анодного выделения хлора на металлооксидных анодах

Л.Н. Фесенко, Е.Ш. Каган, С.М. Липкин, В.И. Эбериль, И.А. Гончаров, В.С.

Спасибова

Южно-Российский государственный политехнический университет (Новочеркасский политехнический институт)

Аннотация: Проведена оценка зависимости анодного потенциала от температуры и плотности тока. Установлено, что энергия активации процесса анодного окисления ОРТА, ОРТА-И1 и ОИТА снижается с ростом потенциала, что соответствует лимитирующей стадии переноса заряда. Энергия активации анодного процесса относится к совокупности процессов трансформации каталитического покрытия и анодного окисления хлорид-ионов. Последний процесс лимитирует адсорбция атомарного хлора, а повышение энергии активации коррелируется с повышением коррозионной стойкости. Зависимость энергии активации от содержания в каталитическом слое иридия имеет экстремальный характер. Максимум достигается при содержании иридия 60-70%.

Ключевые слова: ОРТА, ОРТА-И1, ОИТА, энергия активации, анодное окисление, адсорбция хлора, гипохлорит натрия, хлор, перенос заряда, смешанный оксид, электродный потенциал.

Введение

В настоящее время наибольшее распространения получило обеззараживание воды различными хлорсодержащими окислителями - дезинфектантами (газообразный хлор, хлорамины, диоксид хлора и др.). Однако дороговизна, высокая токсичность и сложность получения сдерживают широкое применение их в обеззараживании воды [1-3]. Наиболее приемлемыми являются сжиженный хлор и водные растворы гипохлорита натрия [3, 4]. В последние годы основным анодным материалом в производстве хлорсодержащих веществ, в частности гипохлорита натрия, стали оксидно-рутениевые титановые аноды (ОРТА), обладающие хорошими поляризационными характеристиками и высокой коррозионной стойкостью [6]. ОРТА нашли применение в хлор-щелочном производстве, в производстве хлората натрия и дезинфицирующих растворов гипохлорита натрия из вод малой солености, морской воды, при очистке сточных вод [7]. Несмотря на

значительный опыт их промышленного использования, знания о природе их электрокаталитических и коррозионных свойств, проявляемых в процессах электролиза хлоридных растворов, недостаточны [8, 9]. Это препятствует совершенствованию ОРТА, выявлению всех их полезных ресурсов, а также созданию новых металлоокисных анодных композиций с заранее заданными свойствами.

Ранее сообщалось [5], что в процессе анодной поляризации происходит изменение свойств каталитических покрытий за счет перехода в раствор его компонентов, в связи с этим представлялось интересным оценить энергию активации протекающих на нем процессов, для чего был использован температурно-кинетический метод.

Методика экспериментальных исследований

Питающий раствор приготавливался из дистиллированной воды и NaCl марки «Экстра».

Исследуемые электроды представляли собой пластины из титана марки ВТ 1-0, размерами 10×10 мм и толщиной 1 мм с приваренными титановыми токоподводами из проволоки диаметром 2 мм. Активные покрытия, состоящие из смешанных оксидов титана, рутения и иридия, представляли собой следующие составы:

- стандартные ОРТА с удельной закладкой рутения 6,7 г/м²;
- ОРТА-И1 с суммарными удельными закладками иридия и рутения 6,7; 12 и 16 г/м²;
- ОИТА содержащий IrO₂ с удельной закладкой иридия 6,7 г/м².

Гальваностатические измерения проводились в термостатированной ячейке с проточным электролитом.

Рабочий ток при измерении потенциалов задавался с помощью потенциостата П-5848, работающего в гальваностатическом режиме.

Потенциалы измерялись относительно хлорсеребряного электрода и пересчитывались по НВЭ. Каждая точка выдерживалась при постоянном значении тока в течение 10 мин. Разброс данных на различных электродах одного состава не превышает $\pm 0,02$ В.

Целью проведенного цикла поляризационных исследований была оценка зависимости анодного потенциала от температуры и плотности тока.

Результаты и их обсуждение

Преобразование анодных поляризационных кривых в полулогарифмические координаты (рис. 1) позволило рассчитать энергию активации при нескольких значениях потенциала.

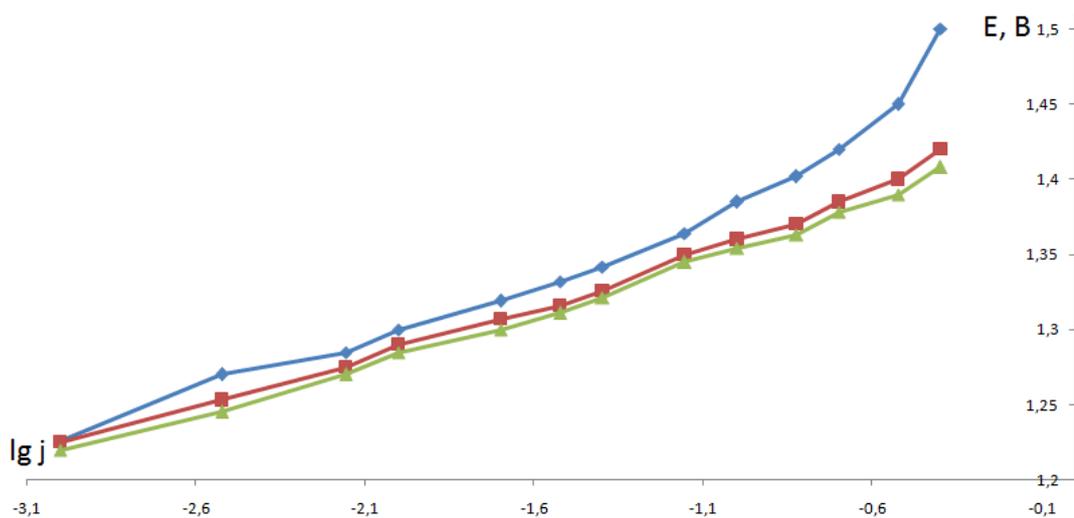


Рисунок 1 Анодные поляризационные кривые в полулогарифмических координатах: \blacklozenge - ОРТА; \blacksquare - ОРТА-И1; \blacktriangle - ОИТА

В качестве таких значений были выбраны 1,37, 1,39 и 1,41 В (н.в.э.), входящие в диапазон потенциалов окисления хлорид-ионов и не достигающие критического потенциала. Значения плотности тока при этих потенциалах для разных температур и составов каталитического покрытия были преобразованы в координаты $\lg j - 1/T$ (рис. 2) и для полученных прямых рассчитан угловой коэффициент, который пропорционален кажущейся энергии активации (табл. 1). Как видно, энергия активации снижается с ростом потенциала, что соответствует лимитирующей стадии переноса заряда. Кроме того, при всех значениях потенциала энергия активации для ОРТА-И1 выше, чем для ОРТА (рис. 3). Из практики [10] известно, что добавка к ОРТА иридия повышает коррозионную стойкость покрытий и незначительно снижает выход активного хлора.

Учитывая, что процесс окисления хлорид-ионов на ОРТА включает три стадии: $\text{Cl}^- - e^- = \text{Cl}_{\text{ad}}$; $\text{Cl}_{\text{ad}} - e^- = (\text{Cl}_{\text{ad}})^{+1}$; $\text{Cl}^- + (\text{Cl}_{\text{ad}})^{+1} = \text{Cl}_2$, причем медленной является вторая стадия [11], наиболее существенным представляется способность покрытия к адсорбции атомарного хлора. По-видимому, оксидно-иридиевая фаза представляет энергетически более выгодный субстрат для адсорбции хлорид-ионов. Энергия активации собственно переноса заряда при этом значительно меньше влияет на выход продукта [12].

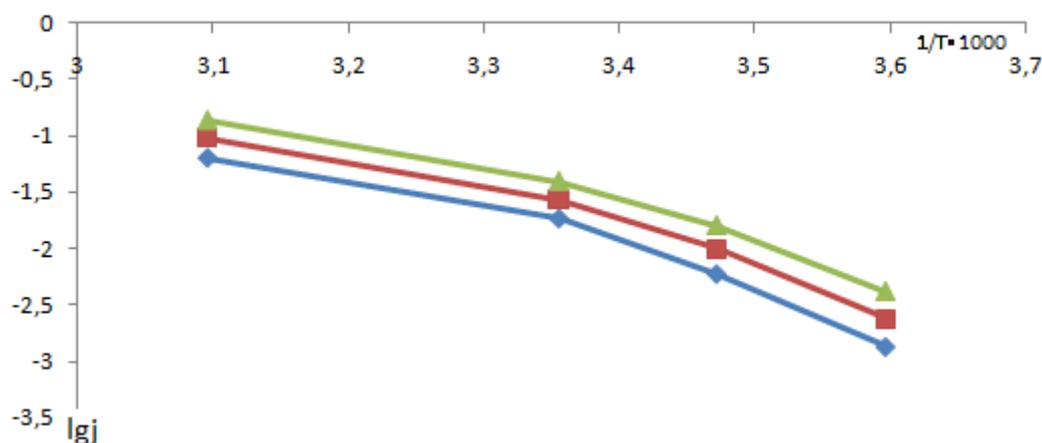


Рисунок 2 Плотность тока для разных температур в координатах $\lg j - (1/T) \cdot 1000$

◆ - ОРТА; ■ - ОРТА-II1; ▲ - ОИТА

Таблица 1 – Кажущиеся энергии активации для процессов анодного окисления хлорид-ионов для различных потенциалов и составов каталитического покрытия.

Электрод	Энергия активации при разных значениях потенциала, кДж/моль		
	1,37	1,39	1,41
ОРТА	26,97	25,765	24,45
ОРТА-II1	31,63	30,73	29,8
ОИТА	31	30,03	29,14

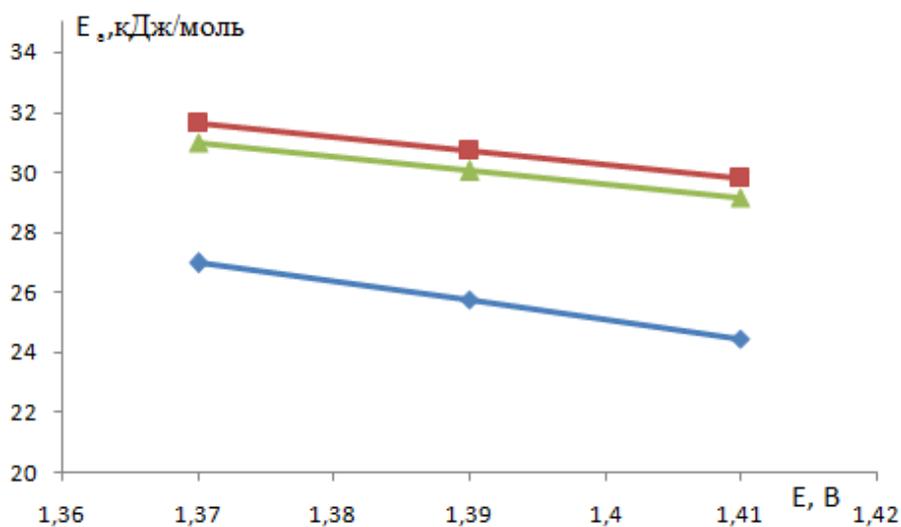


Рисунок 3 Зависимость энергии активации от потенциала ◆ - ОРТА; ■ - ОРТА-II1; ▲ - ОИТА

Кроме того, рассчитанные значения кажущейся энергии активации относятся и к параллельно протекающим процессам трансформаций каталитического покрытия, приводящим, в конечном счете, к его растворению. В связи с этим увеличение коррозионной стойкости каталитического слоя в присутствии иридия должно коррелироваться с увеличением кажущейся энергии активации, что и наблюдается экспериментально [13]. Зависимость энергии активации от массовой доли иридия в покрытии (рис. 4) при всех значениях потенциала имеет экстремальный характер, максимум этой зависимости относится к смешанному оксиду титана-рутения иридия. Такой характер подтверждают известные [10] данные, согласно которым при закладке рутения и иридия в соотношении 80:20 наблюдается резкое увеличение коррозионной стойкости.

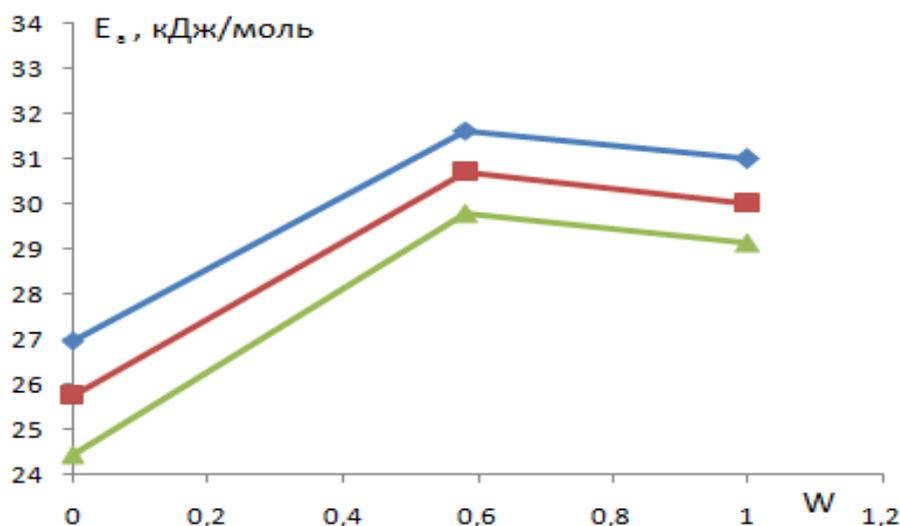


Рисунок 4 Зависимость энергии активации от массовой доли иридия ($W=0$ – ОРТА; $W=0,6$ – ОРТА-И1; $W=1$ – ОИТА) \blacklozenge - 1,37В; \blacksquare - 1,39В; \blacktriangle - 1,41В

Выводы

1. Энергия активации процесса анодного окисления ОРТА и ОИТА снижается с ростом потенциала, что соответствует лимитирующей стадии переноса заряда.

2. Энергия активации анодного процесса относится к совокупности процессов трансформации каталитического покрытия и анодного окисления хлорид-ионов. Последний процесс лимитирует адсорбция атомарного хлора, а повышение энергии активации коррелирует с повышением коррозионной стойкости.

3. Зависимость энергии активации от содержания в каталитическом слое иридия имеет экстремальный характер. Максимум достигается при содержании иридия 60-70%.

Литература

1. Измеров Н.Ф., Сноцкий И.В., Сидоров К.К. Параметры токсикометрии промышленных ядов при однократном воздействии: Справочник. М.: Медицина, 1977. 240 с.

2. Вредные вещества в промышленности / Под ред. Н.В. Лазарева и Э.Н. Левиной: Справочник: В 3 т. Т. 3. М.: Химия, 1976. 608 с.

3. Куликов А. Н., Орлов С.В., Пиманков С.И. Опыт внедрения технологии обеззараживания питьевой воды диоксидом хлора в системе централизованной хозяйственно-питьевого водоснабжения г. Нижнего Тагила// Вода и экология. 2002. №4. С. 2-8

4. Кожевников А.Б., Петросян О.П. Хлорирование – микробиологическая и техническая безопасность водоподготовки: Материалы XII Международной научно-практической конференции «Проблемы управления качеством городской среды». Водная безопасность поселений России. - Москва, 2008. - 54 с.

5. Л.Н. Фесенко, В.И. Эбериль, М.С. Липкин, А.Ю. Скрыбин, И.А. Гончаров, В.С. Спасибова, Д.Е. Пушук. Особенности работы оксиднорутениево-титановых анодов в растворах хлорида натрия различных



концентраций // Инженерный вестник Дона, 2016, №4 URL:
ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2016/3638.

6. Антонов В. Н., Быстров В.И., Авксентьев В. В., Юрков Л. И., Кубасов В. Л. Окисно-рутениевые аноды на титановой основе в электролизе хлорида натрия в ваннах с диафрагмой // Химическая промышленность. - 1974. - N 8. - с. 600 - 603.

7. Бахир В.М. К проблеме поиска путей промышленной и экологической безопасности объектов водоподготовки и водоотведения ЖКХ// Водоснабжение и канализация. - 2009.- с. 78.

8. Городецкий В.В., Печерский М.М., Янке В.Е., Шуб Д.М., Лосев В. В. Кинетика растворения окисных рутениево-титановых анодов при электролизе хлоридных растворов // Электрохимия. - 1979. - Т. 15, N 4. - С. 559-562.

9. Узбеков А.А., Клементьева В.С. Радиохимическое исследование избирательного растворения компонентов окиснорутениевых-титановых анодов (ОРТА) в хлоридных раствора // Электрохимия. - 1985. - Т. 21, N 6. - С. 758-763.

10. И.В. Пчельников, С.И. Игнатенко, А.А. Бабаев, Л.Н. Фесенко. Исследование коррозионных и электрохимических свойств оксидных покрытий анодов для производства низкоконцентрированного гипохлорита натрия // Инженерный вестник Дона, 2014, №1 URL:
ivdon.ru/magazine/archive/n1y2014/2242.

11. Вестник БГУ. Серия 2, Химия. Биология. География. - 2015. - № 2. - С. 11-14. URL: elib.bsu.by/handle/123456789/152093.

12. Denton D. A., Harrison J. A., Knowles R. I. Chlorine evolution and reduction on $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ electrodes. Electrochim. Acta, 1979. pp. 521-527.

13. Denton D. A., Harrison J. A., Knowles R. I. Automation of electrode kinetics - IV. The chlorine evolution reaction on a $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$ plate electrode. D.A. Denton, J. A. Harrison, R. I. Knowles. *Electrochim, Acta*, 1980. pp. 1147-1152.

References

1. Izmerov N.F., Snockij I.V., Sidorov K.K. Parametry toksikometrii promyshlennyh jadov pri odnokratnom vozdejstvii [The parameters of toxicometric industrial poisons in a single exposure]: Spravochnik. M.: Medicina, 1977. 240 p.
 2. Vrednye veshhestva v promyshlennosti [Harmful substances in industry]. Pod red. N.V. Lazareva i Je.N. Levinoj: Spravochnik: V 3 t. T. 3. M.: Himija, 1976. 608 p.
 3. Kulikov A. N., Orlov S.V., Pimankov S.I. Voda i jekologija. 2002. №4. pp. 2-8
 4. Kozhevnikov A.B., Petrosjan O.P. Hlorirovanie – mikrobiologicheskaja i tehničeskaja bezopasnost' vodopodgotovki [Chlorination, microbiological and technical safety of water treatment]: Materialy XII Mezhdunarodnoj nauchno-praktičeskoj konferencii «Problemy upravlenija kachestvom gorodskoj sredy». Vodnaja bezopasnost' poselenij Rossii. Moskva, 2008. 54 p.
 5. L.N. Fesenko, V.I. Jeberil', M.S. Lipkin, A.Ju. Skrjabin, I.A. Goncharov, V.S. Spasibova, D.E. Pushuk. *Inženernyj vestnik Dona (Rus)*, 2016. №4. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2016/3638.
 6. Antonov V. N., Bystrov V.I., Avksent'ev V. V., Jurkov JI. I., Kubasov V. L. *Himicheskaja promyshlennost'*. 1974. N 8. p. 600-603.
 7. Bahir V.M. *Vodosnabzhenie i kanalizacija*. 2009. p. 78.
 8. Gorodeckij V.V., Pecherskij M.M., Janke V.E., Shub D.M., Losev V. V. *Kinetika rastvorenija okisnyh rutenievo-titanovyh anodov pri jelektrolize hloridnyh*
-



rastvorov [Kinetics of dissolution of oxide ruthenium-titanium anodes in the electrolysis of chloride solutions]. *Jelektrohimija*. 1979. T. 15, N 4. pp. 559-562.

9. Uzbekov A.A., Klement'eva V.S. *Jelektrohimija*. 1985. T. 21, N 6. pp. 758-763.

10. I.V. Pchel'nikov, S.I. Ignatenko, A.A. Babaev, L.N. Fesenko. *Inženernyj vestnik Dona* (Rus), 2014. № 1 URL: ivdon.ru/magazine/archive/n1y2014/2242

11. *Vestnik BGU. Serija 2, Himija. Biologija. Geografija. Vestnik BSU. Series 2, Chemistry. Biology. Geography*. 2015. № 2. pp. 11-14. URL: elib.bsu.by/handle/123456789/152093

12. Denton D. A., Harrison J. A., Knowles R. I. Chlorine evolution and reduction on $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ electrodes. *Electrochim. Acta*, 1979. pp. 521-527.

13. Denton D. A., Harrison J. A., Knowles R. I. Automation of electrode kinetics - IV. The chlorine evolution reaction on a $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$ plate electrode. D. A. Denton, J. A. Harrison, R. I. Knowles. *Electrochim, Acta*, 1980. pp. 1147-1152.