

Особенности работы оксиднорутениево-титановых анодов в растворах хлорида натрия различных концентраций

Л.Н.Фесенко, В.И. Эбериль, М.С. Липкин, А.Ю. Скрябин, И.А. Гончаров, В.С. Спасибова, Д.Е. Пушук

Южно-Российский государственный политехнический университет (Новочеркасский политехнический институт)

Аннотация: Рассмотрено влияние концентрации хлорида натрия на работу металлооксидных анодов ОРТА и ОРТА-И. Установлено, что на электродах ОРТА, в особенности в области концентраций раствора хлорида натрия менее 50 г/л, протекают три группы сопряженных процессов: окисление хлорид-ионов, твердофазное окисление каталитического покрытия и его активное растворение. Процессы окисления хлорид-ионов преобладают в области плотностей тока 0,001 – 0,032 А/см², а при больших плотностях тока существенными становятся процессы окисления диоксида рутения до летучего RuO₄. Окисление хлорид-ионов, в особенности в области концентраций менее 50 г/л, можно охарактеризовать, как происходящее при анодных потенциалах, превышающих его критическое значение. Аноды ОРТА-И, содержащие в составе активного покрытия тройную систему смешанных оксидов титана, рутения и иридия, обладают значительно более высокой коррозионной стойкостью, по сравнению с ОРТА.

Ключевые слова: оксидный рутениево-титановый анод, гипохлорит натрия, поляризационная зависимость, дезинфекция воды, тафелевская зависимость, окисление хлорид-ионов, твердофазное окисление материала анода, изменение активности анодного материала, коррозия анодного покрытия, тетраоксид рутения.

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 хлора и хлорсодержащих веществ, в частности гипохлорита натрия, стали оксиднорутениевые титановые аноды (далее ОРТА), обладающие хорошими

поляризационными характеристиками и высокой коррозионной стойкостью [5].

ОРТА нашли также применение в производстве хлората натрия [6], и дезинфицирующих растворов на основе гипохлорита натрия из вод малой солености, морской воды, при очистке сточных вод [7].

В течении последних десятилетий, наряду с ОРТА, все более широкое распространение получают аноды, содержащие в активном покрытии, помимо оксидов титана и рутения, также и оксид иридия (далее ОРТА-И), обладающие более высокими, по сравнению со ОРТА, электрокаталитическими свойствами и коррозионной стойкостью [8-10].

Несмотря на значительный, всё расширяющийся опыт промышленного использования ОРТА и ОРТА-И, знания о природе их электрокаталитических и коррозионных свойств, проявляемых в процессах электролиза хлоридных растворов, недостаточны [11-12]. Это препятствует совершенствованию эксплуатации анодных покрытий, выявлению всех их полезных ресурсов, а также созданию новых металлоокисных анодных композиций с заранее заданными свойствами.

Во многом неясным остается вопрос влияния концентрации хлорида натрия на работу этих анодов, которому и посвящено настоящее исследование.

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. Покрытие наносилось с одной стороны. 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.

Скорости коррозии рутения и иридия из активных покрытий анодов оценивались радиохимическим методом по методикам, разработанным в НИИ «Синтез» с КБ для изучения стабильности ОРТА [12,13].

Покрывание ОРТА содержало в своем составе $6,5 \text{ г/м}^2$ рутения; покрытие ОРТА-И – $2,8 \text{ г/м}^2$ рутения и $3,9 \text{ г/м}^2$ иридия.

С целью ускоренного достижения стационарной (точнее – квазистационарной, ибо скорость коррозии медленно уменьшается в течение практически всего времени эксплуатации анода, но с постепенным замедлением скорости [12]) скорости коррозии исследуемые образцы анодов предварительно прорабатывали путем анодной поляризации в растворе NaCl с концентрацией 300 г/л при pH = 4, температуре $87 \text{ }^\circ\text{C}$ и плотности тока $0,2 \text{ А/см}^2$ в течение 400 часов. Затем проработку продолжали в течение 150 часов в условиях гипохлоритного электролиза при $C_{\text{NaCl}} = 50 \text{ г/л}$, температуре $25 \text{ }^\circ\text{C}$ и плотности тока $0,2 \text{ А/см}^2$, после чего начинали собственно измерения радиоактивности продуктов коррозии в пробах раствора, отбирившихся из ячейки при проведении электролиза в различных условиях [13,15].

Время поддержания постоянных заданных условий электролиза – $5 \div 10$ часов. Отбор проб электролита для радиохимических измерений проводился через каждый час. По завершению испытаний с переменными параметрами электролиза проводилось контрольное испытание в условиях, отвечающих исходным ($C_{\text{NaCl}} = 50 \text{ г/л}$, $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $I = 0,2 \text{ А/см}^2$).

Результаты и их обсуждение

Анодные поляризационные зависимости, полученные на ОРТА в растворах хлорида натрия различных концентраций, в тафелевских координатах имеют

в общем нелинейную форму (рис. 1). Это означает, что в разных областях плотностей тока на ОРТА протекают разные по своей природе процессы. Из этого следует, что сравнительную обработку зависимостей, полученных при поляризационных и коррозионных измерениях, необходимо проводить, разбивая полученные зависимости на отдельные участки по аналогии с [16].

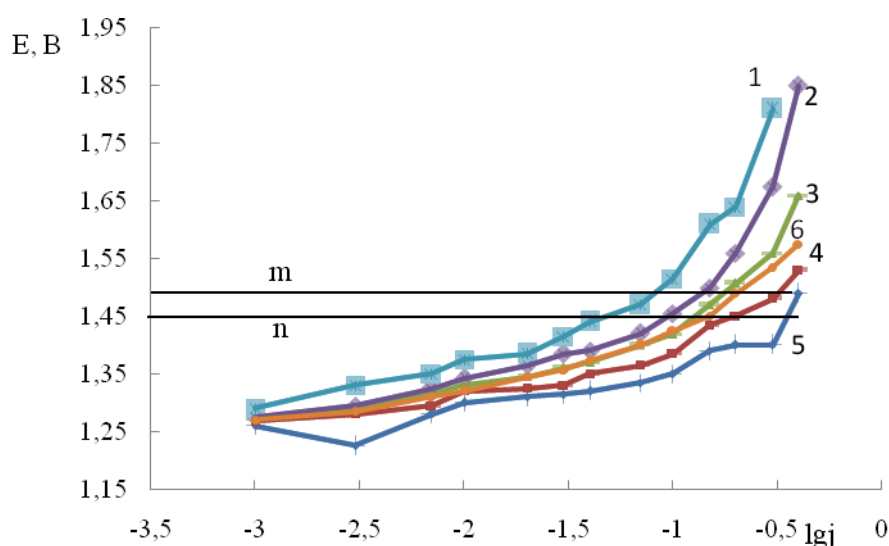


Рис. 1. - Анодные поляризационные зависимости в тафельских координатах на ОРТА в растворах $NaCl$ концентраций (г/л): 1 – 5; 2 – 25; 3 – 50; 4 – 100; 5 – 300; 6 – ОРТА-И 50 г/л. m, n – границы диапазона перехода в закритическую область потенциалов.

В рассматриваемом случае такое разделение соответствует:

– процессам окисления хлорид-ионов в различные формы активного хлора (в первую очередь молекулярного хлора и гипохлорит-анионов) на неизменном по составу и структуре электроде. В этом случае угловой коэффициент тафельской зависимости рассчитываемый по формуле (1) при температуре $25^{\circ}C$, $\alpha = 0,5$ и $z = 2$ будет составлять $0,059 В$. Учитывая

возможные отклонения коэффициента переноса от значения 0,5, можно считать, что этому случаю соответствует диапазон значений углового коэффициента 0,03-0,065 В:

$$b = \frac{2,303 \cdot RT}{\alpha \cdot z \cdot F} \quad (1)$$

где R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура, F – постоянная Фарадея, z – заряд, α – коэффициент переноса;

– процессам твердофазного окисления диоксида рутения, для которых угловой коэффициент будет значительно превышать значения 0,059/z;

– процессам активного растворения оксидно-рутениевых покрытий, сопровождающимся пассивацией анода и быстрым ростом потенциала.

Для процессов первой группы диапазон плотностей тока составляет 0,001 – 0,032 А/см² (рис. 2).

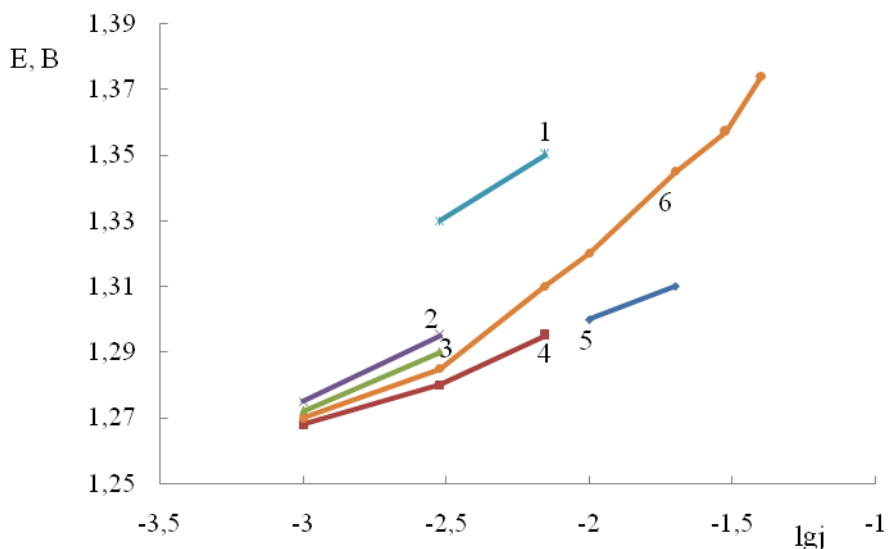


Рис. 2. - Участки тафельских прямых анодных поляризационных зависимостей, выбранные для определения порядка анодной реакции на ОРТА для концентраций NaCl (г/л): 1 – 5; 2 – 25; 3 – 50; 4 – 100; 5 – 300; 6 – ОРТА-И – 50 г/л.

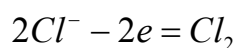
Рассчитанные по коэффициентам тафельской зависимости, представленные в таблице, плотности тока обмена в зависимости от концентрации NaCl в питающем растворе делятся на две группы: концентрации 100 и 300 г/л и концентрации менее 50 г/л. В первой группе более концентрированных растворов порядок анодной реакции по хлорид-ионам, оцениваемый по формуле (2) [16, 17]:

$$\frac{d \lg i_0}{d \lg c} = \alpha p \quad (2)$$

Таблица - Тафельские коэффициенты, плотности тока обмена и порядки анодной реакции по хлорид-ионам для ОРТА

Концентрация раствора хлорида натрия, г/л	Коэффициенты уравнения Тафеля		Логарифм плотности тока обмена	Порядок анодной реакции по хлорид-ионам
	a	b		
300	0,285	0,033	-8,64	1,6
100	0,28	0,031	-9,03	
50	0,304	0,037	-8,22	-2
25	0,319	0,041	-7,78	
5	0,386	0,054	-7,15	

При значении $\alpha = 0,5$ порядок анодной реакции составил 1,6, что, с учетом возможных изменений коэффициента переноса, соответствует двум, то есть анодной реакции выделения хлора:



В то же время для диапазона концентраций менее 50 г/л был получен отрицательный порядок реакции по хлорид-ионам, то есть отвечающий возрастанию плотности тока обмена с уменьшением концентрации хлорид-ионов. Это может означать, что для растворов с концентрацией хлорида

натрия менее 50г/л на процессы окисления хлорид ионов накладываются побочные процессы коррозии покрытия.

На электроде ОРТА-И диапазон линейности тафелевской зависимости оказывается значительно шире, чем на ОРТА, что означает отсутствие побочных процессов изменения активного материала. Рассчитанное значение логарифма плотности тока обмена составляет -5,77, что значительно выше, чем на ОРТА, то есть постоянство свойств ОИРТА обеспечивает его более высокую электрохимическую активность.

Действительно, как показали коррозионные исследования, скорость коррозии для разных плотностей тока возрастает с уменьшением концентрации NaCl (рис. 3). Это означает, что в области пониженных концентраций хлорид-ионов в связи с возрастанием потенциала их окисления, начинаются процессы окисления материала анода.

При этом у анодов ОРТА-И резкое возрастание коррозии, как по рутению, так и по иридию, обнаруживается при более низких концентрациях NaCl и выражено значительно слабее.

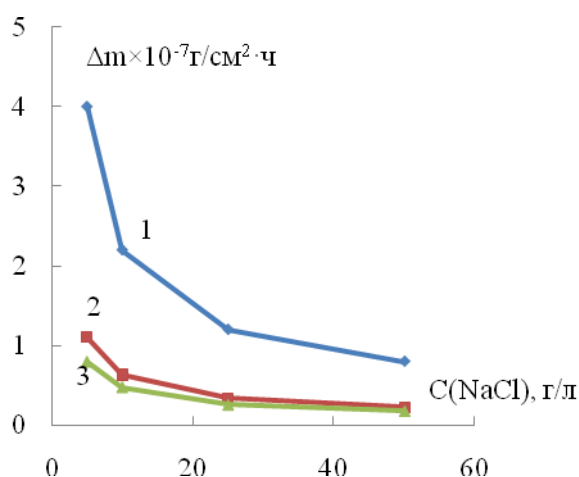


Рис. 3. - Зависимости скорости коррозии анодов от концентрации раствора хлорида натрия: 1 – ОРТА рутений; 2 – ОРТА-И рутений; 3 – ОРТА И иридий

Таким образом, окисление хлорид-ионов, прежде всего в области концентраций NaCl менее 50 г/л, можно охарактеризовать как происходящее в условиях, характеризующихся параллельным протеканием процессов окисления хлор-ионов до Cl_2 и постоянно уменьшающейся активностью анодного покрытия вследствие развития процессов его коррозии, завершающейся необратимой пассивацией анода.

Механизм этих процессов прежде всего связан с окислением оксидно-рутениевой составляющей покрытия из RuO_2 до летучего RuO_4 [18], что согласно диаграмме Пурбэ для системы рутений-вода [19], в реальных условиях проведения электролиза водных растворов NaCl лежит в интервале потенциалов 1,0-1,55 В по НВЭ, возрастая с уменьшением pH. Наличие летучего соединения RuO_4 обнаруживается в анодном газе при электролизе растворов хлоридов щелочных металлов, резко увеличиваясь при $pH > 4$ [20].

Величина анодного потенциала, при которой (в зависимости от материала анода и условий проведения электролиза) начинает развиваться необратимый процесс интенсивного разрушения активного покрытия определяемый, как «критический потенциал» ($E_{кр}$) [18], рассматриваемый как верхний технологический предел интенсификации процесса электролиза, был подробно проанализирован в обзорной работе [9]. Величины $E_{кр}$ при концентрации NaCl близких к исследованным в настоящем сообщении, но применительно к условия получения хлората натрия, были исследованы, в частности, в работах [21, 22].

Следует также отметить, что на анодах ОРТА-И величины $E_{кр}$ выше, а скорости коррозии рутения и иридия ниже, чем на ОРТА. Это связано как с более широким интервалом области коррозионной стойкости иридия на диаграмме Пурбэ для системы иридий-вода [19], так, возможно, и с наличием в тройной системе смешанных оксидов титана, рутения и иридия

соединений, более коррозионностойких по сравнению со смешанными оксидами титана и рутения.

Выводы:

1. На электродах ОРТА, в особенности в области концентраций раствора хлорида натрия менее 50 г/л, протекают три группы сопряженных процессов: окисление хлорид-ионов, твердофазное окисление материала анодного покрытия, активное растворение покрытия. В связи с этим анодные поляризационные кривые имеют сложную форму.

2. Процессы окисления хлорид-ионов преобладают в области плотностей тока 0,001 – 0,032 А/см²; при больших плотностях тока существенными становятся процессы окисления оксидно-рутениевого покрытия.

3. Окисление хлорид-ионов, в особенности в области концентраций менее 50 г/л, можно охарактеризовать как происходящее в условиях постоянно изменяющейся активности анодного материала, вследствие его твердофазного окисления и коррозии, с последующей пассивацией.

4. Процессам, определяющим коррозию активного покрытия, является окисление RuO₂ до термодинамически устойчивого в этих условиях летучего RuO₄.

5. Критическое значение анодного потенциала ($E_{кр.}$), выше которого начинает развиваться интенсивная коррозия анодного покрытия, является верхним технологическим пределом интенсификации процесса получения активного хлора по параметрам концентрации хлорида, плотности тока и температуры.

6. Аноды ОРТА-И с активным покрытием на базе смешанных оксидов титана, рутения и иридия обладают более высокой коррозионной стойкостью, по сравнению с ОРТА.

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. С. 54.
 5. 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. В. Н. Антонов [и др.]. Химическая промышленность, 1974, N 8. С. 600 - 603.
 6. Эбериль В.И., Гребеник В.З., Добров Ю.В, Новиков Е.А. Стойкость анодов ОРТА в условиях промышленного производства хлората натрия. Химическая промышленность, 1996, №5, с. 20-24.
 7. Бахир В.М. К проблеме поиска путей промышленной и экологической безопасности объектов водоподготовки и водоотведения ЖКХ. Водоснабжение и канализация, 2009. С. 78
 8. BianciG., DeNoraV., GalloneR., NidolaA., Pat. US№3948751, 1976; Pat. US№4072585, 1978.
-

9. Мазанко А.Ф., Новиков Е.А., Эбериль В.И. Металлооксидные аноды в хлорной промышленности. Сборник «Научные труды НИИ «Синтез», М. 1996, с. 28-155.

10. В.И. Эбериль, О.П. Ромашин, Ю.К. Дмитриев. Металлооксидные аноды нового поколения: результаты промышленных испытаний в хлорных электролизерах с ртутным катодом. Химическая промышленность сегодня, 2005, №12, с. 6-8.

11. 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. В. В. Городецкий [и др.]. Электрохимия.- 1979.- Т. 15, N 4. С. 559-562.

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

13. Новиков Е.А., Ламыкин Е.В., Буссе-Мачукас В.Б. Сравнительная оценка радиохимических методов исследования коррозионного поведения оксидно-рутениевых титановых анодов. Электрохимия 1990, Т. 26, с. 867.

14. 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.

15. 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.

16. М.С. Липкин, Н.В. Смирнова, А.Б. Куриганова Изучение возможности катодной интеркаляции щелочных металлов в платину под действием переменного импульсного тока// Инженерный вестник Дона, 2012, № 1 URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1y2012/627.



17. Е.А. Рыбалко, М.С. Липкин. Температурная зависимость получения анодного порошка меди на диоксиде свинца и диоксиде марганца // Инженерный вестник Дона, 2012, №2 URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2012/865.

18. М.Я. Фиошин, М.Г. Смирнова Электросинтез окислителей и восстановителей. – Л.: Химия, 1981. – 212с.

19. Pourbaix M., Van Moulder I., de Zoubov N. Platinum Met. Rev. 1959, №3, P. 100.

20. Новиков Е.А., Жинкин Н. В., Эбериль В.И., Буссе-Мачукас В.Б. Коррозионно-электрохимическое поведение ОРТА при электролизе растворов хлоридов лития, натрия и калия в условиях электролиза с мембраной. Электрохимия, 1990, №2, с. 245-248.

21. Елина Л.М., Гитнева В.М., Быстров В.И., Шмыгуль Н.М. Способ восстановления активности отработанного покрытия, 1974, С. 68-70.

22. В.И. Эбериль, Н.С. Федотова, Е.А. Новиков. Поляризационные характеристики анодов ОРТА в условиях получения хлората натрия. Электрохимия, 1997, т. 33, №5, с. 610-616.

References

1. Izmerov N.F., Snockij I.V., Sidorov K.K. Parametry toksikometrii promyshlennyh jadov pri odnokratnom vozdejstvii: Spravochnik [Parameters toxicometry industrial poisons single exposure: Directory]. M.: Medicina, 1977. P. 240.

2. Vrednye veshhestva v promyshelnosti [Harmful substances in industry]. Pod red. N.V. Lazareva i Je.N. Levinoj: Spravochnik: V 3 t. T. 3. M.: Himija, 1976. P. 608.

3. Kulikov A. N., Orlov S.V., Pimankov S.I. Voda i jekologija. 2002. №4. P. 2-8.

4. Kozhevnikov A.B., Petrosjan O.P. Hlorirovanie – mikrobiologičeskaja i tehničeskaja bezopasnost' vodopodgotovki: Materialy XII Mezhdunarodnoj nauchno-praktičeskoj konferencii «Problemy upravlenija kachestvom gorodskoj sredy». Moskva, 2008. P. 54.

5. Antonov V. N., Bystrov V.I., Avksent'ev V. V., Jurkov JI. I., Kubasov V. L. Himičeskaja promyšlennost', 1974. N 8. P. 600 - 603.

6. Jeberil' V.I., Grebenik V.Z., Dobrov Ju.V, Novikov E.A. Himičeskaja promyšlennost', 1996, №5, p. 20-24.

7. Bahir V.M. K probleme poiska putej promyšlennoj i jekologičeskoj bezopasnosti obektov vodopodgotovki i vodootvedenija ZhKH. Vodosnabzhenie i kanalizacija [On the problem of finding ways to industrial and environmental safety of water treatment facilities and wastewater utilities], 2009. p. 78

8. Bianci G., De Nora V., Gallone R., Nidola A., Pat. US №3948751, 1976; Pat. US №4072585, 1978.

9. Mazanko A.F., Novikov E.A., Jeberil' V.I. Metalloksidnye anody v hlornoj promyšlennosti. Sbornik «Nauchnye trudy NII «Sintez» [Metal oxide anodes in chlor-alkali industry. The collection «Proceedings of the Research Institute«Synthesis»], M. 1996, p. 28-155.

10. V.I. Jeberil', O.P. Romashin, Ju.K. Dmitriev. Himičeskaja promyšlennost' segodnja, 2005, №12, s. 6-8.

11. Gorodeckij V.V., Pecherskij M.M., Janke V.E., Shub D.M., Losev V. V. Jelektrohimiya. 1979. T. 15, N 4. pp. 559-562.

12. Uzbekov A.A., Klement'eva V.S. Jelektrohimiya, 1985, T. 21, N 6. p. 758-763.

13. Novikov E.A., Lamykin E.V., Busse-Machukas V.B. Electrochim 1990. T. 26, p. 867.

14. Denton D. A., Harrison J. A., Knowles R. I. Chlorine evolution and reduction on RuO₂/TiO₂ electrodes. Electrochim. Acta, 1979. P. 521-527.



15. Denton D. A., Harrison J. A., Knowles R. I. Automation of electrode kinetics - IV. The chlorine evolution reaction on a RuO₂-TiO₂ plate electrode. D. A. Denton, J. A. Harrison, R. I. Knowles. Electrochim, Acta, 1980. P. 1147-1152.

18. М. Я. Фиошин, М.Г. Смирнова. Electrosyntezy okisliteley i vosstanoviteley., L. 1981, p. 212.

19. Pourbaix M., Van Moulder I., de Zoubov N. Platinum Met. Rev. 1959, №3, P. 100.

20. Novikov E.A., Zhinkin N. V., Jeberil' V.I., Busse-Machukas V.B. Jelektrohimija, 1990, №2, p. 245-248.

21. Elina L.M., Gitneva V.M., Bystrov V.I., Shmygul' N.M. Sposob vosstanovlenija aktivnosti otrabotannogo pokrytija [Activity recovery of spent coating method], 1974, P. 68-70.

22. V.I. Jeberil', N.S. Fedotova, E.A. Novikov. Jelektrohimija, 1997, t. 33, №5, p. 610-616.