

О.О. СМИРНОВ, аспірант, НТУ «ХП»,
Г.Г. ТУЛЬСЬКИЙ, докт. техн. наук, проф., НТУ «ХП»,
О.Ю. БРОВІН, канд. техн. наук, наук. співроб., НТУ «ХП»,
А.М. БОРИСЕНКО, докт. техн. наук, проф., НТУ «ХП»

КІНЕТИКА І ХІМІЗМ ВИДІЛЕННЯ ДІОКСИДА ХЛОРУ НА
ОКСИДНОРУТЕНІЄВОМУ ТИТАНОВОМУ АНОДІ

Запропоновано механізм електрохімічного синтезу діоксиду хлору. Досліджена електрохімічна кінетика синтезу водного розчину діоксиду хлору. Встановлено вплив концентрації водного розчину хлориду натрію на утворення ClO_2 . Встановлені парціальні граничні анодні густини струму при електрохімічному утворенні діоксиду хлору.

Предложен механизм электрохимического синтеза диоксида хлора. Исследована электрохимическая кинетика синтеза водного раствора диоксида хлора. Установлено влияние концентрации водного раствора хлорида натрия на образование ClO_2 . Установлены парциальные анодные плотности тока при электрохимическом образовании диоксида хлора.

The mechanism of electrochemical synthesis dioxide of chlorine is proposed. The electrochemical kinetic of synthesis of water solutions of dioxide chlorine are investigated. Impact concentration of water solutions chloride of sodium on formation of ClO_2 is considered. Partial anodic current densities by electrochemical synthesis dioxide of chlorine are determined.

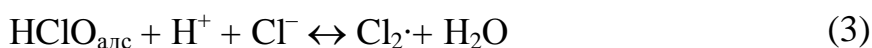
Вступ. На теперішній час є значний попит на кисеньвмісні сполуки хлору для процесів знезараження та дезадорування води. Беручі до уваги нестабільність цих сполук, актуальною є задача електрохімічного синтезу діоксиду хлору безпосередньо в місцях його споживання, наприклад об'єктах водопідготовки України.

Анодний процес на оксиднометалевих електродах у розчинах хлориду, в залежності від умов його проведення, характеризується низкою суміщених процесів виділення: кисню; хлору; діоксиду хлору. Неможливо створити такі умови електролізу при яких виділення діоксиду хлору було б єдиним процесом. Тому на теперішній день не встановлено хімізм електрохімічного синтезу діоксиду хлору з водного розчину хлориду.

Найбільш глибоко та повно досліджена кінетика виділення хлору на оксиднорутенієвому титановому аноді (ОРТА). Дослідженню закономірностей процесу розряду та іонізації хлору із кислих хлоридних розчинів присвячено низку робіт Кришталіка Л.І. та Еренбурга Р.Г. з співробітниками [1, 2] та Городецького В.В. і Євдокимова С.В. [3].

Кінетика виділення діоксиду хлору недостатньо вивчена. Так як ClO_2 не утворюється в умовах хлорного електролізу.

Теоретичні основи процесу. Відповідно до хімізму хлорної реакції, який є загально визнаним [1 – 3], процес розряду-іонізації хлору як на ОРТА, так і на RuO_2 перебігає через утворення гідроксильних радикальних часток, що взаємодіють з хлорид іоном з утворенням атому хлору у валентному стані $1+$. Кінетичні дані не дозволяють конкретизувати природу цієї частинки. Більшість дослідників вважають що такою сполукою є адсорбована HClO .



В умовах хлорного електролізу ($\text{pH} = 2$, $T = 360 \text{ K}$) швидкість процесу лімітується хімічною стадією утворення хлору (3). При $T = 293 \text{ K}$ лімітуючою стає стадія утворення $\text{HClO}_{\text{адс}}$ (2).

Враховуючи, що ClO_2 утворюється при температурі до 308 K , найбільш вірогідною лімітуючою стадією при електрохімічному синтезі діоксиду хлору також є стадія (2).

Методика експерименту. Кінетика виділення діоксиду хлору досліджувалася за допомогою потенціостата ПИ-50-1 в трьохелектродній ячейці з розділенням анодного та катодного просторів скляною мембраною. Концентрація розчину хлориду натрію змінювали $3 \div 5 \text{ моль/дм}^3$. Температура електролізу 303 K . Швидкість розгортки анодного потенціалу складала 1 В/с . В якості аноду застосовували ОРТА, а катоду – платину. Електродні потенціали вимірювали відносно насиченого хлорсрібного електроду порівняння та перераховували відносно нормального водневого електроду. Для вимірювання температури електролізу було використано ртутний термометр. Вміст ClO_2 у хлор-газі визначали згідно з методикою [4].

Результати дослідження та їх обговорення. В роботі [5] нами було доведено можливість електрохімічного синтезу ClO_2 при електролізі водного розчину хлориду. Аналізуючи вплив концентрації хлориду на кінетику електрохімічного синтезу діоксиду хлору встановлено, що при зменшенні концентрації хлориду від 5 моль/дм^3 до 3 моль/дм^3 спостерігається зміщення рів-

новажного потенціалу виділення діоксиду хлору у бік більш позитивних значень. Гранична густина струму виділення ClO_2 із зниженням концентрації хлориду експоненціально знижується (рис. 1). І при концентрації NaCl $3,5 \text{ моль/дм}^3$ густина струму виходить на постійне значення $0,33 \text{ А/м}^2$.

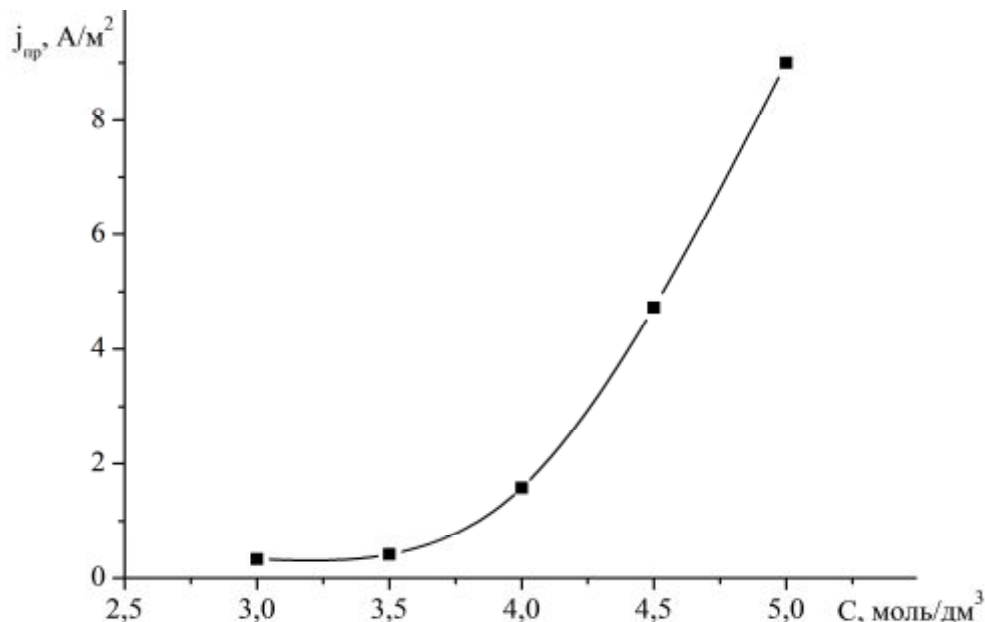


Рис. 1. Зміна парціального граничного струму виділення діоксиду хлору в залежності від концентрації розчину NaCl при $\text{pH} = 4,5$ та $T = 303 \text{ К}$

Одержані дані узгоджуються з уявленнями про механізм специфічної адсорбції хлорид іонів та їх витіснення з поверхні оксиднометалевих електродів (ОРТА , RuO_2 , IrO_2) при концентраціях нижче за $3 \div 3,5 \text{ моль/дм}^3$ [3].

Для уточнення кінетичних параметрів реакції виділення діоксиду хлору потенціостатичні вимірювання проводились у присутності фонового електроліту – Na_2SO_4 . Так як SO_4^{2-} адсорбується значно сильніше за Cl^- і повністю подавляє його специфічну адсорбцію. Поляризаційні залежності, одержані за результатами потенціостатичних вимірювань проведених у присутності $1,12 \text{ моль/дм}^3 \text{ Na}_2\text{SO}_4$, представлені на рис. 2. На цих поляризаційних залежностях повністю відсутня ділянка граничного струму яка з'являється в хлоридних розчинах при потенціалах що позитивні за рівноважний потенціал виділення ClO_2 . Це підтверджує наші висновки що єдиним можливим процесом який відбувається в діапазоні потенціалів $1,29 \div 1,34 \text{ В}$ є виділення ClO_2 і воно не пов'язане з утворенням молекулярного кисню.

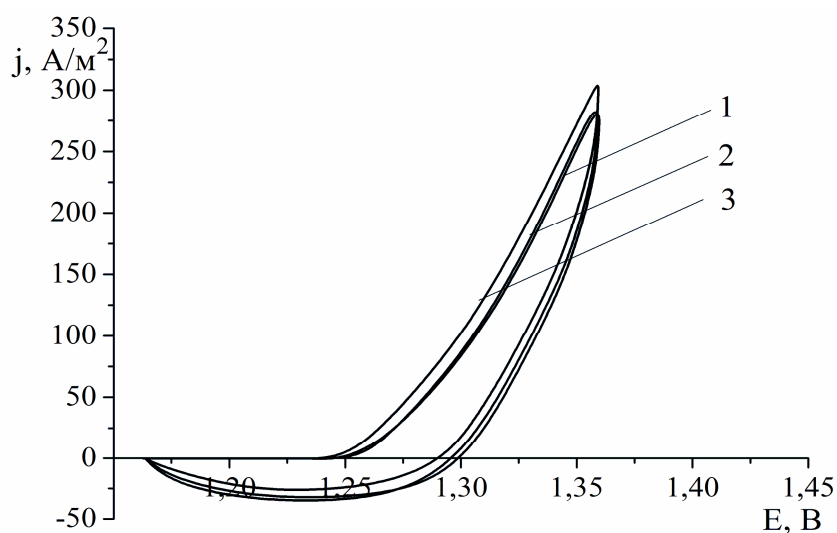
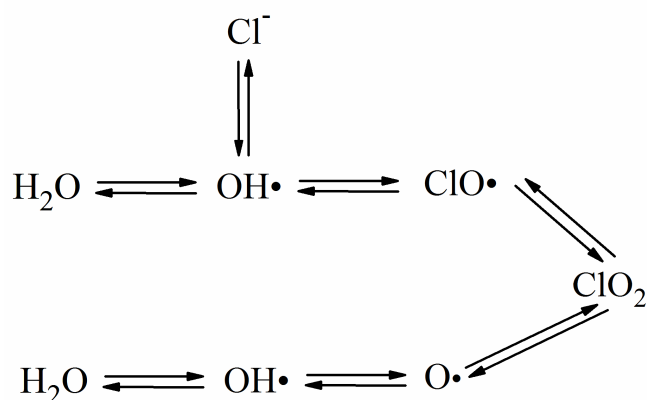


Рис. 2. Циклічні поляризаційні залежності в розчині Na_2SO_4 1,12 моль/дм³ при рН:
1 – 3,5; 2 – 4,0; 3 – 4,5.

На підставі одержаних результатів нами запропоновано хімізм електрохімічного утворення діоксиду хлору, перші дві стадії якого збігаються з хімізмом, виділення хлору. Відмінністю є наявність паралельного процесу утворення атомарного кисню, який рекомбінує із $\text{ClO}\cdot$ з утворенням ClO_2 .

Схематично електрохімічне утворення діоксиду хлору має наступний вигляд:



У відповідності до наведеного хімізму електрохімічного синтезу діоксиду хлору лімітуючою стадією є стадія рекомбінації $\text{ClO}\cdot$ та $\text{O}\cdot$ в молекулу ClO_2 .

Цей висновок узгоджується з результатами досліджень з гальмування реакції виділення кисню [3, 6] на ОРТА через ускладнення рекомбінації атомарного кисню зі збільшенням вмісту TiO_2 компоненту в оксидному рутеніє-

во-титановому покритті. На користь припущення, про лімітуючу стадію рекомбінації, також говорить незалежність густини струму від рН розчину.

Збільшення швидкості утворення ClO_2 могло би відбутися за рахунок зниження вмісту TiO_2 компонента в каталітично-активному шарі аноду. Але це також призвело б до прискорення процесу виділення кисню та спряженого з ним процесу – руйнування ОРТА.

Платина не показала каталітичної активності в синтезі ClO_2 через значне гальмування процесу виділення кисню та низьку адсорбцію Cl^- . Також негативні результати були отримані при застосуванні у якості аноду графіту та діоксиду мангану.

Висновки.

Дослідження кінетики анодного процесу у водному розчині хлоридів при 293 К дозволило обґрунтувати хімізм електрохімічного синтезу діоксиду хлору за двома паралельними механізмами де лімітуючою стадією є рекомбінації $\text{ClO}\cdot$ та $\text{O}\cdot$ в молекулу ClO_2 .

Запропонований механізм виділення діоксиду хлору ґрунтується на адсорбційній дії часток радикального типу на активних центрах RuO_2 поверхні ОРТА.

Список літератури: 1. *Эренбург Р.Г.* Исследование механизма выделения и ионизации хлора на оксидных рутениево-титановых анодах / *Р.Г. Эренбург, Л.И. Кристаллик, В.И. Быстров* // Электрохимия. – 1972. – Т. 8, № 12. – С. 1740 – 1745. 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. 5. *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. 6. *Колотыркин Я.М.* Взаимосвязь процессов коррозии и выделения кислорода на анодах из благородных металлов и металлоксидных анодах на их основе / *Я.М. Колотыркин, В.В. Лосев, А.Н. Чемоданов* // Итоги науки и техники. Коррозия и защита от коррозии. – 1986. – Т. 12. – С. 3 – 60.

Надійшла до редколегії 18.10.11