

СИНТЕЗ НИЗКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ ГИПОХЛОРИТА НАТРИЯ В ПРОТОЧНЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ЯЧЕЙКАХ

ГВУЗ Украинский государственный химико-технологический университет, г. Днепропетровск

Изучено влияние различных факторов на закономерности получения растворов гипохлорита натрия в проточных электрохимических ячейках без диафрагмы с катодом из нержавеющей стали и оксидным композиционным анодом $\text{Ti/SnO}_2\text{—IrO}_2$. При токовой нагрузке 2,0 А и исходной концентрации хлорида натрия 9 г/л один электролизер, который содержит две последовательно включенные проточные ячейки, позволяет получить 8,0 л/ч раствора с $\text{pH}=8,5$, содержащего 530 мг/л NaClO и 5,3 мг/л NaClO_3 .

Благодаря высокой биологической активности в отношении многих бактерий, большинства патогенных грибов, вирусов и простейших растворы гипохлорита натрия (ГХН) находят широкое применение в качестве антисептических средств для наружного и местного применения, а также для детоксикации организма при внутривенном применении [1–3]. В своем большинстве препараты ветеринарного и медицинского назначения являются водными растворами с содержанием хлорида натрия 5–20 г/л и гипохлорита натрия до 1 г/л. В растворах концентрация хлоратов не должна превышать 30 мг/л, а pH должен находиться в пределах 7,5–8,5. Получение высокочистых растворов гипохлорита натрия в промышленных условиях может быть осуществлено путем электролиза растворов хлорида натрия в проточных электролизерах с разделенным и неразделенным электродным пространствами [4].

Наиболее перспективным является синтез растворов гипохлорита натрия в электрохимических реакторах проточного типа, состоящих из нескольких последовательно соединенных электрохимических модулей с неразделенным электродным пространством. Проточная система позволяет получать непрерывно раствор с заданной концентрацией, а отсутствие мембраны упрощает и удешевляет конструкцию, снижает энергозатраты, позволяет получать растворы гипохлорита натрия не требующие дополнительной корректировки pH . Однако отсутствие мембраны приводит к некоторой потере активного хлора из-за возможности его восстановления на катоде. Оптимальная организация электролиза (выбор анодного и катодного материалов, величины и соотношение анодных и катодных плотностей тока, конструкции ячейки, скорости потока электролита и т.д.) может по-

зволить не только минимизировать потери активного хлора, но и повысить эффективность синтеза растворов гипохлорита натрия, понизить содержание нежелательных хлоратов.

Методика эксперимента

Все растворы готовили из хлорида натрия марки «х.ч.» на бидистиллированной воде, полученной в стеклянном бидистилляторе.

Концентрацию гипохлорита, хлорита и хлората натрия в получаемых растворах определяли методом йодометрии, описанным в [5]. В данной работе для удобства анализа результатов эксперимента концентрация растворенного молекулярного хлора, хлорноватистой кислоты и гипохлорит-иона приведена в пересчете на гипохлорит натрия.

Оксидно-оловянно-иридиевый анод ($\text{Ti/SnO}_2\text{—IrO}_2$) получали путем пиролитического разложения раствора, который готовили путем растворения в молярном соотношении 1:3 SnCl_4 и $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в *n*-бутаноле и соляной кислоте. Раствор наносили с помощью кисти на предварительно подготовленную поверхность титана. Каждый слой просушивался при 80–90°C, затем проводили его термообработку 10 мин при 450°C. Окончательно электрод обрабатывался в течение 10 мин при температуре 500°C.

Электрохимический реактор для синтеза растворов гипохлорита натрия с низкой концентрацией хлората состоит из нескольких последовательно включенных проточных бездиафрагменных электрохимических модулей. Каждая ячейка-модуль собрана из находящихся на расстоянии 5 мм друг от друга стального катода (12X19H10T) и титанового анода с активным покрытием $\text{SnO}_2\text{—IrO}_2$. Рабочая площадь каждого электрода 60 см². Гидравлическая и электрическая схема включения ячеек приведены на

рис. 1. Исходный раствор 9 г/л NaCl подается с заданной скоростью с помощью насоса перистальтического типа. Гидравлические магистрали между ячейками снабжены трехходовыми кранами для отбора проб растворов на анализ.

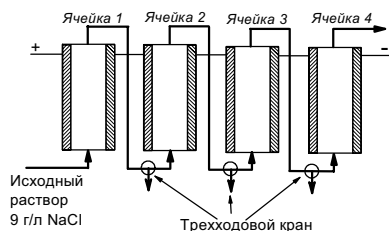


Рис. 1. Схема включения проточных электрохимических ячеек

Результаты и обсуждение

Производительность и химический состав получаемых растворов гипохлорита натрия при работе электрохимического реактора зависит от нескольких факторов: объемной скорости подачи исходного электролита, концентрации в нем NaCl, силы тока, числа последовательно соединенных электрохимических ячеек и температуры исходного раствора. В качестве критериев, выбранных для оптимизации параметров работы электролизера, были приняты два параметра: концентрация активного хлора (в расчете на NaClO) и соотношение концентраций гипохлорита и хлората натрия $[\text{NaClO}]/[\text{NaClO}_3]$. При этом получаемые растворы должны характеризоваться максимальным содержанием гипохлорита при минимальной концентрации хлората.

На рис. 2 приведена зависимость $[\text{NaClO}]/[\text{NaClO}_3]$ от объемной скорости подачи электролита при различном числе последовательно соединенных электрохимических ячеек-модулей. Как следует из рисунка, при любом числе ячеек объемная скорость потока электролита практически не оказывает влияние на соотношение концентраций $[\text{NaClO}]/[\text{NaClO}_3]$. При увеличении скорости подачи исходного раствора происходит пропорциональное уменьшение концентрации гипохлорита и хлората натрия. Например, при увеличении объемной скорости потока в 1,85 раза (с 5,2 до 9,6 л/ч) концентрация гипохлорита и хлората натрия уменьшается в 1,85 раза для любого числа последовательно соединенных ячеек. Такая закономерность позволяет в достаточно широком диапазоне корректировать заданную концентрацию гипохлорита натрия в растворах, не изменяя при этом соотношение $[\text{NaClO}]/[\text{NaClO}_3]$.

Уменьшение объемной скорости подачи исходного раствора должно приводить к дополнительному разогреву электролита за счет его более существенного газонаполнения и, следо-

вательно, к росту концентрации хлората натрия [8,9]. Однако изменение скорости подачи электролита с 9,6 до 5,2 л/ч приводит к дополнительному разогреву раствора на выходе из четвертой ячейки при токе 3А всего на 4°С, что не приводит к заметному росту концентрации хлората в получаемом растворе.

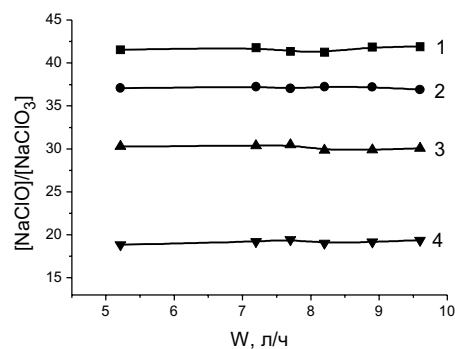


Рис. 2. Влияние объемной скорости подачи исходного раствора (9 г/л NaCl) в электролизер на $[\text{NaClO}]/[\text{NaClO}_3]$ для различного числа последовательно соединенных ячеек. Сила тока 3 А. Число ячеек указано на рисунке

Повышение исходной концентрации NaCl оказывает некоторое влияние на $[\text{NaClO}]/[\text{NaClO}_3]$. Анализ экспериментальных данных показывает, что для электролизера с тремя ячейками повышение концентрации NaCl с 9 до 27 г/л приводит к незначительному росту содержания гипохлорита с 1049 до 1115 мг/л (в 1,06 раза), и более существенному хлората натрия с 38 до 60 мг/л (в 1,6 раза). Подобная закономерность наблюдается и при электролизе в стационарном электролизере без диафрагмы: повышение концентрации NaCl в растворе оказывает лишь незначительное влияние на концентрацию гипохлорита натрия, однако, оказывает более существенное влияние на концентрацию образующегося хлората [6].

Для фиксированной объемной скорости подачи электролита 8,0 л/ч и токовой нагрузке 3 А в табл. 1 приведены параметры работы электролизера состоящего из различного числа проточных ячеек. Увеличение числа последовательно соединенных ячеек, с одной стороны, приводит к увеличению концентрации гипохлорита натрия, а с другой стороны, к еще более существенному росту концентрации и выхода хлората натрия. При этом наблюдается некоторый рост pH получаемого раствора. Как показано ранее [6], образование хлоратов может протекать, как в результате последовательного превращения адсорбированных на поверхности кислородсодержащих соединений хлора, так и анодного окисления растворенного гипохлорита. Проведение длительного электролиза приводит к некоторой потере активного хлора и допол-

нительному образованию хлоратов. Увеличение числа последовательно включенных проточных ячеек приводит к непропорциональному росту концентрации хлората, вследствие увеличения время нахождения раствора в электролизере. По мере движения раствора в нем постепенно возрастает концентрация гипохлорита натрия. Увеличение концентрации ClO^- приводит к росту скорости образования хлората, что согласуется с данными для стационарного электролиза [6]. Часть гипохлорита превращается в хлорат на аноде, а часть восстанавливается на катоде. При низких токовых нагрузках концентрация хлората в получаемом растворе практически пропорциональна числу соединенных ячеек, однако, при увеличении силы тока эта закономерность начинает существенно отклоняться от линейности (рис. 3). Кривые же зависимости концентрации гипохлорита натрия от числа ячеек не изменяют свой характер и при увеличении силы тока смещаются параллельно в область более высоких концентраций NaClO . При уменьшении силы тока растет соотношение $[\text{NaClO}]/[\text{NaClO}_3]$ и этот эффект тем сильнее, чем меньшее число ячеек задействовано в электролизере (рис. 4). Это связано с уменьшением выхода по току реакции образования хлората при практически неизменном выходе гипохлорита при низких плотностях тока.

Рассмотренная закономерность скорости образования NaClO_3 от плотности тока и числа последовательно соединенных проточных ячеек-модулей в электролизере позволяет получать растворы гипохлорита натрия с минимальным содержанием хлоратов. При электролизе исходного раствора NaCl (9 г/л) в двух проточных электрохимических ячейках, при объемной скорости протока 8,0 л/ч и токовой нагрузке 2 А можно получить раствор, содержащий 530 мг/л

NaClO и 5,3 мг/л NaClO_3 (рН=8,2). Выход по току гипохлорита и хлората натрия будет составлять 78% и 1,6% соответственно (табл. 2).

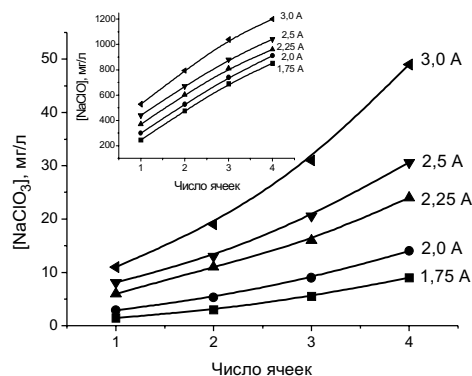


Рис. 3. Влияние числа последовательно соединенных проточных ячеек на концентрацию хлората и гипохлорита натрия. Исходный раствор 9 г/л NaCl . Объемная скорость подачи электролита 8,0 л/ч

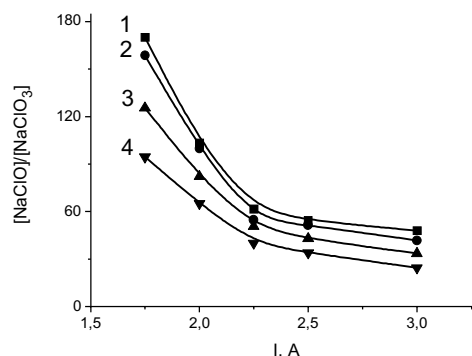


Рис. 4. Влияние силы тока на $[\text{NaClO}]/[\text{NaClO}_3]$ для различного числа последовательно соединенных ячеек. Объемная скорость подачи электролита 8,0 л/ч. Число ячеек в электролизере указано на рисунке.

Таблица 1

Зависимость параметров работы электролизера от числа ячеек при электролизе раствора 9 г/л NaCl при объемной скорости подачи электролита 8,0 л/ч и начальной температурой электролита 20°C; сила тока 3 А

Число ячеек	$[\text{NaOCl}]$, мг/л	$[\text{NaClO}_3]$, мг/л	рН	Температура, °C	$[\text{NaClO}]/[\text{NaClO}_3]$
1	528	12,6	8,3	20,7	42
2	793	21,0	8,5	22	38
3	1040	35,0	8,7	23	26
4	1198	54,5	9,0	24	22

Таблица 2

Зависимость параметров работы электролизера от числа ячеек при электролизе раствора 9 г/л NaCl с объемной скорости подачи электролита 8,0 л/ч и начальной температурой электролита 20°C; сила тока 2 А

Число ячеек	$[\text{NaOCl}]$, мг/л	$[\text{NaClO}_3]$, мг/л	рН	Температура, °C	$[\text{NaClO}]/[\text{NaClO}_3]$
1	300	2,9	7,6	20,5	103
2	530	5,3	8,2	21,6	100
3	740	8,0	8,6	22,4	90
4	910	11,8	8,8	23,1	76

Согласно существующим методикам [2,7], для детоксикации организма в крупные периферические вены целесообразно вводить растворы с концентрацией гипохлорита натрия не превышающей 300 мг/л. При разбавлении раствора 530 мг/л до 300 мг/л NaClO концентрация NaClO_3 будет составлять не более 3 мг/л. Раствор, содержащий 300 мг/л NaClO , можно получить непосредственно из электролизера при увеличении объемной скорости подачи исходного электролита с 8,0 до 14,0 л/ч. При этом, как показано выше, соотношение концентраций гипохлорит/хлорат останется неизменным.

Если растворы гипохлорита натрия предназначены не для внутривенного применения, то допускается более высокое содержание хлората в растворе. При этом наиболее целесообразно применение электролизеров с тремя проточными ячейками настроенных на скорость потока 8 л/ч и ток электролиза 3 А. В этом случае электролизер будет производить раствор, содержащий 1040 мг/л NaClO и 35 мг/л NaClO_3 .

Выводы

Для реализации непрерывного получения растворов гипохлорита натрия целесообразно проводить электролиз раствора NaCl (9г/л) в нескольких последовательно соединенных проточных электрохимических ячейках без мембраны с анодом $\text{Ti/SnO}_2\text{—IrO}_2$ и катодом из легированной никелем нержавеющей стали, например, марки 12Х19Н10Т. При этом при любом числе ячеек объемная скорость потока электролита практически не оказывает влияние на соотношение концентраций $[\text{NaClO}]/[\text{NaClO}_3]$. Уменьшение токовой нагрузки на электролизер и уменьшение числа последовательно соединенных ячеек приводит к росту $[\text{NaClO}]/[\text{NaClO}_3]$, что позволяет существенно уменьшить концентрацию нежелательных хлоратов в растворе.

При токовой нагрузке 2 А и использовании двух проточных ячеек при объемной скорости потока 8,0 л/ч электролизер позволяет получить раствор с $\text{pH}=8,2$, содержащий 530 мг/л NaClO и 5,3 мг/л NaClO_3 .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Арчаков А.И., Карузина И.И. Окисление чужеродных соединений и проблемы токсикологии // Вестник АМН СССР. — 1988. — № 1. — С.14-28.
2. Гостищев В.К., Федоровский Н.М. Непрямая электрохимическая детоксикация в комплексном лечении гнойных заболеваний в хирургии // Хирургия. — 1994. — № 4. — С.48-50.
3. Сергиенко В.И. Применение натрия гипохлорита, полученного электрохимически в качестве антимикробного и ранозаживляющего средства // Эфферентная терапия. — 1996. — № 4. — С. 28-31.

4. Гринберг В.А., Скундин А.М., Тусева Е.К. Электролиз особо чистых растворов гипохлорита натрия медицинского назначения // Электрохимия. — 1997. — Т.33. — № 5. — С.624-628.

5. Величенко А.Б., Плаксиенко И.Л., Лукьяненко Т.В. Определение кислородсодержащих соединений хлора (I,III,V) в препаратах ветеринарного и медицинского назначения на основе гипохлорита натрия // Вопр. химии и хим. технологии. — 2006. — № 6. — С.14-18.

6. Гуренко Д.В., Пилецкая А.А., Величенко А.Б. Электролиз низкоконцентрированных растворов хлорида натрия в электролизере с неразделенным электродным пространством. Влияние концентрации NaCl // Вопр. химии и хим. технологии. — 2013. — № 3. — С.199-204.

7. Лопаткин Н.А., Лопухин Ю.М. Эфферентные методы в медицине. — М.: Медицина, 2006. — 234 с.

8. Kelsall G.H. Hypochlorite electro-generation. I. A parametric study of a parallel plate electrode cell // J. Appl. Electrochem. — 1984. — Vol.14. — P.177-186.

9. Rengarajan V., Sozhan G., Narasimham K.C. Influence factors in the electrolytic production of sodium hypochlorite // Bulletin of Electrochemistry. — 1996. — Vol.12. — P.327-328.

Поступила в редакцию 15.05.2014

SYNTHESIS OF SODIUM HYPOCHLORITE DILUTE SOLUTIONS IN THE ELECTROCHEMICAL FLOW CELLS

D.V. Girenko, K.O. Demianchuk

Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnepropetrovsk, Ukraine

In the paper it was considered the influence of various factors on the synthesis of sodium hypochlorite for human and veterinary medicine in undivided flow-type electrochemical cells with the steel X12CrNiTi18-9 cathode (60 cm²) and oxide composite $\text{Ti/SnO}_2\text{—IrO}_2$ anode (60 cm²). For any number of series-connected cells the volume rate of electrolyte flow has almost no effect on the concentration ratio of $[\text{NaClO}]/[\text{NaClO}_3]$. The increase of NaCl concentrations from 9 to 27 g/L results in a slight increase in the hypochlorite content and more substantially in sodium chlorate content. Current reduction leads to a significant increase of $[\text{NaClO}]/[\text{NaClO}_3]$ ratio and this effect is the stronger the less number of cells are involved. At a current load of 2.0 A and the initial concentration of sodium chloride 9 g/L one electrolytic cell, which comprises two series-connected flow cells, allows to obtain 8.0 L/h of the solution with $\text{pH}=8.5$, containing 530 mg/L NaClO and 5.3 mg/L NaClO_3 . The increase of the volume rate of electrolyte flow up to 14 L/h gives solution containing 300 mg/L NaClO and not more than 3 mg/L NaClO_3 .

Keywords: sodium hypochlorite; active chlorine; chlorates; electrolysis.

REFERENCES

1. Archakov A.I., Karuzina I.I. Okislenie chuzherodnykh soedinenij i problemy toksikologii [Oxidation of alien connections and toxicology problem]. *Vestnik AMN SSSR*, 1988, no. 1, pp. 14-28. (in Russian).
2. Gostishhev V.K., Fedorovskij N.M. Nepriamaja jelektrohimicheskaja detoksikacija v kompleksnom lechenii gnojnykh zabolevanij v hirurgii [Indirect electrochemical detoxication in complex treatment of purulent diseases in surgery]. *Hirurgija*, 1994, no. 4, pp. 48-50. (in Russian).
3. Sergienko V.I. Primenenie natrija gipohlorita, poluchennogo jelektrohimicheskii v kachestve antimikrobnogo i ranozhivljajushhego sredstva [The use of sodium hypochlorite pro-

duced electrochemically as wound healing and antimicrobial agents]. *Jefferentnaja terapija*, 1996, no. 4. pp. 28-31. (in Russian).

4. Grinberg V.A., Skundin A.M., Tuseva E.K. Jeletrosintez osobo chistykh rastvorov gipohlorita natrija medicinskogo naznachenija [Electrosynthesis of ultrapure sodium hypochlorite solutions for medical purposes]. *Elektrokhimiya*, 1997, vol. 33, no. 5. pp. 624-628. (in Russian).

5. Velichenko A.B., Plaksienko I.L., Luk'janenko T.V. Opredelenie kislorodsoderzhashhih soedinenij hlora (I,III,V) v preparatah veterinarnogo i medicinskogo naznachenija na osnove gipohlorita natrija [Determination of oxygen-containing compounds of chlorine (I,III,V) in preparations for veterinary and for medical purposes on the basis of sodium hypochlorite]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tehnologii*, 2006, no. 6, pp. 14-18. (in Russian).

6. Girenko D.V., Pileckaja A.A., Velichenko A.B. Jelek-

troliz nizkokoncentrirovannykh rastvorov hloriga natrija v jeletrolizere s nerazdelennym jeletroodnym prostranstvom. Vlijanie koncentracii NaCl [Electrolysis of dilute solutions of sodium chloride in an electrolytic cell with an electrode undivided space. Effect of NaCl concentration]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tehnologii*, 2013, no. 3, pp. 199-204. (in Russian).

7. Lopatkin N.A., Lopuhin Ju.M., *Jefferentnye metody v medicine* [Efferent methods in medicine]. Medicina, Moscow, 2006. (in Russian).

8. Kelsall G.H. Hypochlorite electro-generation. I. A parametric study of a parallel plate electrode cell. *J. Appl. Electrochem.*, 1984, vol. 14, pp. 177-186.

9. Rengarajan V., Sozhan G., Narasimham K.C. Influence factors in the electrolytic production of sodium hypochlorite. *Bulletin of Electrochemistry*, 1996, vol. 12, pp. 327-328.