

УДК 66.087.7:661.433.5:378.147.88

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХЛОРИРОВАНИЯ В СТУДЕНЧЕСКОМ ПРАКТИКУМЕ ПО ХИМИИ

Богословский С.Ю., Болдырев В.С., Кузнецов Н.Н., Ечеистов В.В.

МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, e-mail: b.su@bmstu.ru

Показана пригодность процесса получения низкоконцентрированного гипохлорита натрия электролитическим хлорированием раствора хлорида натрия с определением «активного хлора» по ГОСТ 18190-72 для целей студенческого практикума по химии. Процесс проводили в непроточной ячейке объемом 1 л с четырьмя биполярными титановыми электродами 6х10 см с окисно-рутениевыми анодами, расстоянием между электродами 1 мм при температуре исходного раствора 7–8 °С. Для ознакомления с основными электрохимическими закономерностями процесса представляется удобной концентрация хлорида натрия 25 г/л (зависимость концентрации «активного хлора» от времени электролиза линейна вплоть до 9 г/л при плотности тока 0,1 А/см²). Для изучения влияния побочных процессов на выход целевого продукта подходят большие значения плотности тока 0,125 и 0,15 А/см² (зависимость нелинейна). Зависимость при концентрации 35 г/л, 0,1 А/см² подобна зависимости при 25 г/л и 0,125 А/см². Для определения концентрации «активного хлора» через равные промежутки времени от реакционной смеси отбирали аликвоту, разбавляли её в 25 раз и проводили титрование метиловым оранжевым по ГОСТ 18190-72. На основании полученных данных построили зависимость и объясняли её вид основными и побочными процессами, протекающими при электролизе.

Ключевые слова: электрохлорирование, обеззараживание воды, гипохлорит натрия, «активный хлор», лабораторный практикум по химии

THE USE OF ELECTROCHLORINATION METHOD IN THE STUDENT CHEMISTRY MANUAL

Bogoslovskiy S.Yu., Boldyrev V.S., Kuznetsov N.N., Yacheistov V.V.

Bauman Moscow State Technical University, Moscow, e-mail: b.su@bmstu.ru

The suitability of the process of obtaining a low-concentrated sodium hypochlorite electrolytic chlorination of sodium chloride solution with the definition of «active chlorine» according to GOST 18190-72 for the purpose of student workshops in chemistry was shown. The process was performed in a non-flowing cell with a volume of 1 liter with four bipolar titanium electrodes 6X10 cm with oxide-ruthenium anode and distance between electrodes 1 mm at the temperature of the original solution of 7–8 °C. The concentration of sodium chloride 25 g/l seems convenient for learning the basic regularities of the electrochemical process (the dependence of the concentration of «active chlorine» on the time of electrolysis is linear up to 9 g/l at a current density of 0.1 A/cm²). To study the influence of side processes on the yield of the target product large values of current density of 0.125 and 0.15 A/cm² are suitable (the nonlinear dependence). The dependence at a concentration of 35 g/l, 0.1 A/cm² is similar to dependence at 25 g/l and 0.125 A/cm². To determine the concentration of «active chlorine» in equal time intervals from the reaction mixture an aliquot was taken, diluted about 25 times and titrated with methyl orange according to GOST 18190-72. On the data obtained there was built a graph and given explanation of the course of the primary and the secondary processes taking place during the electrolysis.

Keywords: electrochlorination, water disinfection, sodium hypochlorite, the concentration of «active chlorine», student chemistry manual

Раздел «химические и электрохимические процессы в растворах» лабораторного практикума по курсу химии для бакалавров технических специальностей может быть дополнен работой по изучению процесса электрохлорирования, содержащей элементы научного исследования – научно-исследовательский кейс, ориентированный на включение обучающегося в исследовательскую деятельность [1, 2]. Такую работу целесообразно проводить в завершение практикума по электрохимии после освоения лекционного материала и выполнения соответствующего домашнего задания [3–5]. Уровень усвоения материала повышется при использовании алгоритмического метода [6]. Электролиз раствора хлорида натрия проводили в бездиафрагменной ячейке, по-

лучали раствор гипохлорита натрия низкой концентрации и определяли концентрацию «активного хлора». Раствор гипохлорита натрия широко используется в качестве дезинфицирующего и отбеливающего средства. Важно, что при концентрации менее 1 % он является неопасным реагентом (ТУ 6-01-29-93, марка Э), поэтому его использование в лабораторном практикуме не требует принятия дополнительных мер безопасности. Для получения электролитического гипохлорита натрия используют хорошо отработанный процесс, основанный на одновременном получении хлора и гидроксида натрия и их взаимодействии в бездиафрагменном электролизере. Относительные скорости выделения хлора и кислорода на аноде и водорода на катоде зависят от материала

электродов, pH электролита, концентрации хлорида натрия, плотности тока и температуры процесса. Так как целью эксперимента являлось получение низкоконтрированного раствора гипохлорита, использовались растворы хлорида натрия невысокой концентрации. В то же время, при переходе к сильно разбавленным растворам вместе с хлором, выделяющимся на аноде, начинает образовываться все более заметное количество кислорода [7]. Этим продиктовано использование растворов с концентрацией 25 и 35 г/л. По мере накопления в растворе гипохлорита натрия электрохимическое и химическое разложение гипохлорита до хлората становится все заметнее. Известно, что выход по току уменьшается из-за потерь на катодное восстановление и электрохимическое анодное окисление гипохлорита пропорционально росту его концентрации, обратно пропорционально плотности тока и падает примерно на 2% при повышении температуры на 1°C [8]. Следовательно, для протекания основного процесса при минимуме побочных реакций оптимально проводить электролиз нейтральных растворов хлорида натрия при возможно более низкой температуре и ограничиваться невысокими концентрациями продукта – гипохлорита натрия. Рассмотрим более подробно влияние на выход гипохлорита плотности по току: при очень малых значениях на аноде выделяется кислород, затем, при достижении равновесного потенциала, начинается совместное выделение кислорода и хлора. С ростом плотности по току выход

хлора быстро возрастает, и при $0,1 \text{ A/cm}^2$ доля электричества, пошедшая на выделение кислорода, составляет лишь несколько процентов [8]. По данным [9] зависимость выхода по току «активного хлора» от плотности тока имеет максимум в области от $0,1$ до $0,2 \text{ A/cm}^2$. Таким образом, оптимальным представляется значение $0,1 \text{ A/cm}^2$. Оптимальная продолжительность процесса с точки зрения расхода электроэнергии не должна превышать 15–17 минут [10].

Целью исследования являлась оптимизация параметров электрохлорирования и апробация методики определения активного хлора в условиях студенческого практикума по химии.

Материалы и методы исследования

При проведении работы использовалась одна установка электрохлорирования на группу, размещенная в вытяжном шкафу и состоящая из стеклянной электролитической ячейки объемом 1 л, тефлоновой крышки, соединенной со стеклянным цилиндром, образующим гидравлический затвор, и приборов для проведения электрохимического процесса и контроля за его параметрами (рис. 1). Четыре титановых электрода $6 \times 10 \text{ см}$ с окисно-рутениевыми анодами располагали на расстоянии в 1 мм и проводили процесс при плотности тока $0,1 \text{ A/cm}^2$ [11–13]. Дополнительно к газлифту реакционную смесь перемешивали магнитной мешалкой, расположенной на дне ячейки. В качестве источника тока использовали потенциостат-гальваностат Elins P-150X. Раствор хлорида натрия готовили из дистиллированной воды и хлорида натрия квалификации «х.ч.». Концентрацию активного хлора определяли по ГОСТ 18190-72 титрованием метиловым оранжевым (пара-диметиламиноазобензолсульфокислый натрий) квалификации «ч.д.а.» [14].

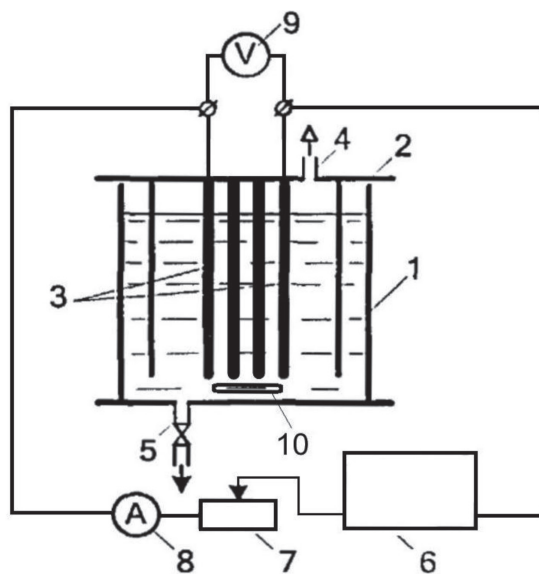
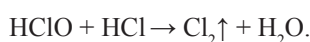
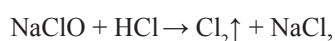


Рис. 1. Электролизная установка. 1 – корпус электролитической ячейки, 2 – крышка, 3 – электроды $6 \times 10 \text{ см}$, 4 – газоотвод, 5 – дистанционно управляемый прободоотборный кран, 6 – блок питания, 7 – реостат, 8 – амперметр, 9 – вольтметр, 10 – магнитная мешалка

Раствор для электролиза предварительно охлаждали до 7 °С. Электрохлорирование осуществляли в непроточном режиме с периодическим отбором проб реакционной смеси по 10 мл через равные промежутки времени. Общее время электролиза не превышало 20 мин, благодаря чему итоговая концентрация «активного хлора» не превышала 1%. Для построения графика экспериментальной зависимости через равные промежутки времени отбирали четыре пробы по 10 мл реакционного раствора, помещали их в мерные колбы на 250 мл, добавляли избыток 5 н. раствора соляной кислоты и доливали дистиллированную воду до метки. Затем из каждой мерной колбы отбирали по 20 мл в три конические колбы для титрования и определяли концентрацию «активного хлора».

Термин «активный хлор» обозначает весь объем хлора, образующийся при воздействии на реакционную смесь избытка соляной кислоты:



Для его определения использовали то, что окислительный потенциал хлора достаточен для разрушения метилового оранжевого, в результате чего при титровании раствора хлора метиловый оранжевый обесцвечивается – «метод определения свободного остаточного хлора титрованием метиловым оранжевым» [14]. Раствор 0,005% метилового оранжевого в дистиллированной воде (25 мг на 1 л дистиллированной воды) помещали в микробюретку на 5 мл и титровали им 20 мл анализируемого раствора до появления исчезающей розовой окраски. Содержание свободного остаточного хлора вычисляли по формуле

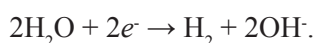
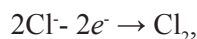
$$X = (0,04 + 217a)/V,$$

где a – объем раствора метилового оранжевого, пошедший на титрование, мл; V – объем взятой реакционной смеси, в нашем случае 10 мл; 0,04 – эмпирический коэффициент, 0,0214 – титр метилового оранжевого. Далее строили график в координатах концентрация «активного хлора» – время электрохлорирования и объясняли вид зависимости.

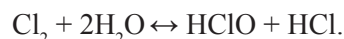
Результаты исследования и их обсуждение

На вид зависимости концентрации «активного хлора» от времени влияет концентрация исходного раствора хлорида натрия и значение плотности по току (рис. 2).

При концентрации 25 г/л и плотности по току 0,1 А/см² побочные процессы протекают в небольшой степени и зависимость практически линейная. На аноде в основном образуется хлор, на катоде происходит разложение молекул воды с образованием водорода и гидроксил-ионов.

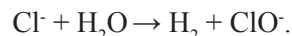


Выделяющийся хлор растворяется и диспропорционирует с образованием хлорноватистой и хлороводородной кислот:

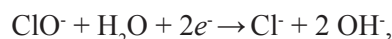


Благодаря интенсивному перемешиванию электролита в межэлектродном пространстве образующиеся на катоде при восстановлении воды гидроксил-ионы нейтрализуют эти кислоты с образованием гипохлорита и хлорида натрия.

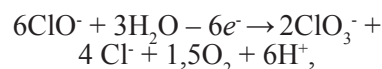
Суммарное уравнение электролиза:



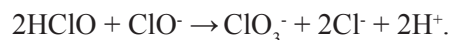
При плотности по току 0,125 и 0,15 А/см² наблюдается отклонение зависимости концентрации «активного хлора» от времени электролиза от линейной и появляется участок на котором концентрация возрастает медленнее из-за протекания побочных процессов электрохимического восстановления гипохлорита натрия, находящегося в прямой зависимости от интенсивности перемешивания:



и побочного процесса электрохимического окисления гипохлорита, усиливающегося из-за локальных перегревов:

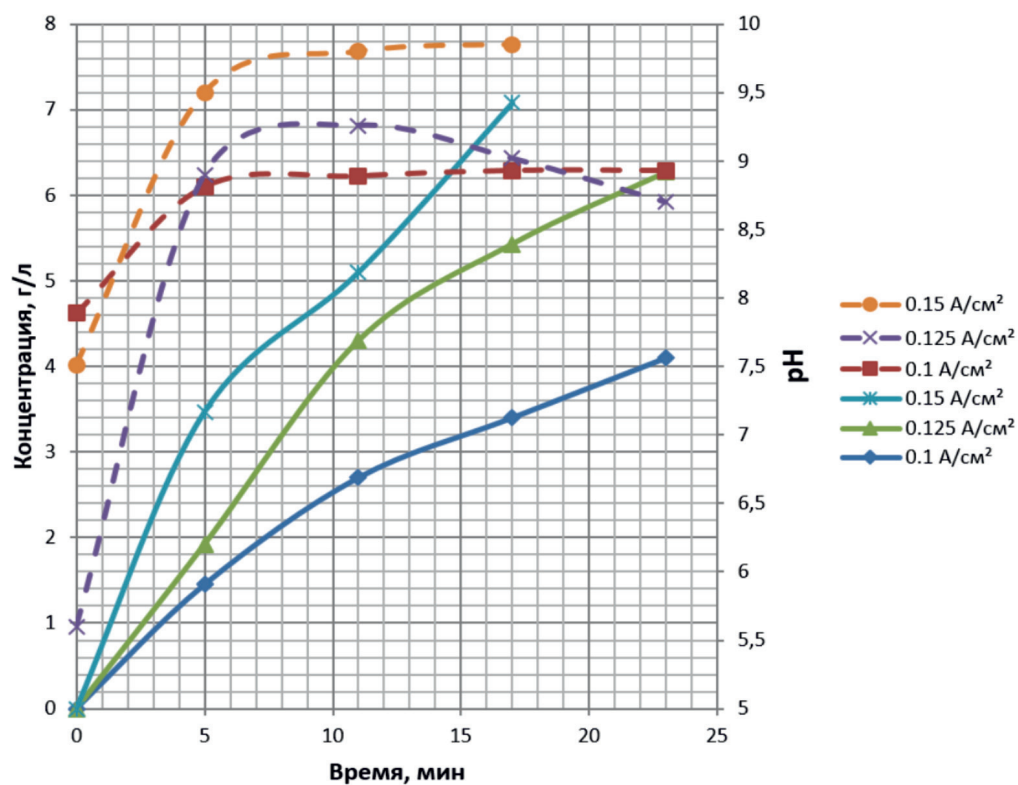


а также процесса химического образования хлората:



Также на зависимости pH реакционной смеси от времени видны три участка: практически линейное возрастание pH на первом, область перегиба и практически линейный третий участок постоянных значений водородного показателя. Второму участку соответствует область нелинейности на графике зависимости концентрации «активного хлора» от времени.

Выбор плотности по току зависит от цели лабораторной работы. Если изучению подлежит основной химизм процесса, оптимальной представляется плотность по току 0,1 А/см², при которой влияние побочных процессов невелико, если же предполагается исследовать влияние побочных процессов на выход гипохлорита, следует использовать более высокие значения плотности по току. Вид зависимости при концентрации 35 г/л и плотности по току 0,1 А/см² сходен с видом кривой, соответствующей концентрации 25 г/л и 0,15 А/см².



35 г/л

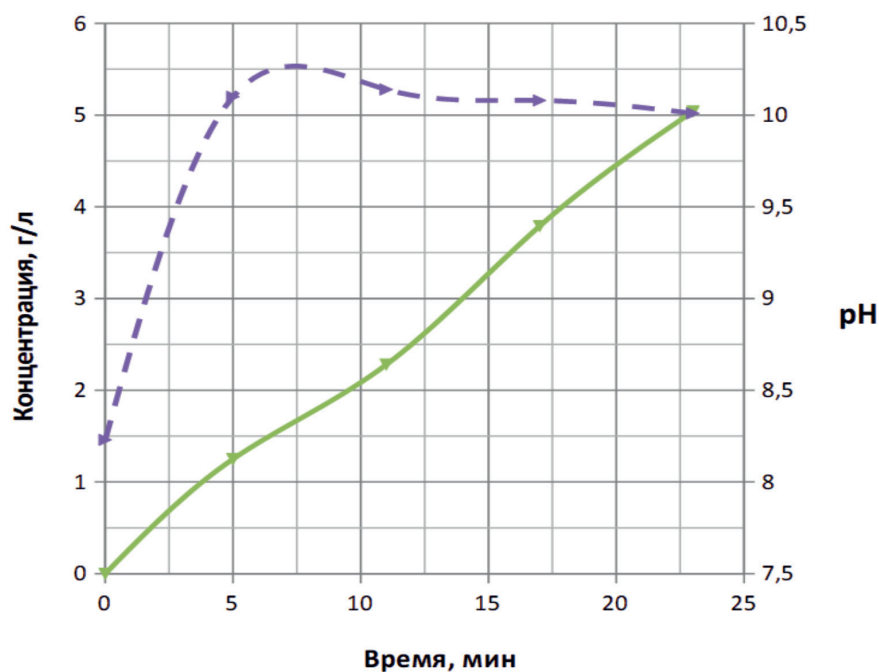


Рис. 2. Зависимость рН (правая шкала, пунктирные кривые) и концентрации активного хлора в г/л (левая шкала, сплошные) от времени электрохлорирования для плотностей тока 0,15; 0,125; 0,1 А/см² и концентрации раствора хлорида натрия 25 г/л (верхний рисунок) и плотности тока 0,1 А/см² и концентрации 35 г/л (нижний рисунок)

Выводы

Было апробировано использование процесса электрохлорирования для изучения основных закономерностей процесса электролиза в лабораторном практикуме по химии для студентов вузов. Показано, что при концентрации исходного раствора хлорида натрия 25 г/л и плотности по току 0,1 А/см² процесс протекает с небольшими побочными реакциями, итоговая зависимость концентрации «активного хлора» от времени электрохлорирования получается практически линейной. При более высокой плотности по току или при концентрации 35 г/л становятся заметны побочные процессы. Это позволяет проводить работу в двух вариантах. В первом, при плотности по току 0,1 А/см², изучается химизм основного процесса синтеза гипохлорита натрия электролизом хлорида в бездиафрагменной ячейке и основные реакции, протекающие на электродах. При более высокой плотности по току дополнительно изучается влияние побочных процессов, приводящих к снижению выхода по току целевого продукта и к нелинейному виду зависимости концентрации «активного хлора» от времени. Для построения зависимости применена гостированная методика определения содержания «активного хлора» титрованием метиловым оранжевым. В работе использованы доступные и недорогие реагенты, имеющиеся в каждом лабораторном практикуме: хлорид натрия, соляная кислота, метиловый оранжевый. Процесс электрохлорирования сопровождается образованием газообразного хлора, большая часть которого поглощается реакционным раствором и превращается в гипохлорит, а часть выделяется через газоотводную трубку, поэтому установка должна располагаться в вытяжном шкафу. В целях безопасности отбор проб из реакционного объема осуществлялся при помощи дистанционно управляемого крана, расположенного в нижней части ячейки. Это позволяет держать тягу закрытой и избегать попадания отходящих газов в воздух лаборатории. Концентрация гипохлорита натрия в реакционной смеси не превышала 0,8%, что в соответствии с ТУ 6-01-29-93 марка Э классифицирует его как неопасный реагент. Кроме того, перед титриметрическим определением раствор дополнительно разбавляли в 25 раз. Освоение предлагаемой работы поможет сформировать способность и готовность осуществлять технологический процесс в соответствии с регламентом

и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса и продукции; выработать умение использовать теорию электрохимических процессов для оптимизации основных параметров электрохимических технологических процессов.

Список литературы

1. Двучичанская Н.Н. Компетентный подход к обучению естественнонаучным дисциплинам в техническом и профессиональном образовании: монография. – М.: НИИ РЛ МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2011. – 188 с.
2. Двучичанская Н.Н. Дидактическая система формирования профессиональной компетентности студентов учреждений среднего профессионального образования в процессе естественно-научной подготовки: автореф. дис. ... докт. пед. наук. – М., 2011. – 40 с.
3. Химия: учебник для академического бакалавриата / Ю.А. Лебедев, Г.Н. Фадеев, А.М. Голубев, В.Н. Шаповал. – М.: Юрайт, 2014. – 527 с.
4. Лабораторный практикум по курсу химии для бакалавров технических специальностей / С.Л. Березина и др. – М.: Изд. МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2014. – 116 с.
5. Выполнение домашних заданий по курсу химии: метод. указания / С.Ю. Богословский и др. – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2013. – 98 с.
6. Ломакина Г.Ю., Романко О.И., Смирнов А.Д., Фёдоров В.В., Шаповал В.Н. О методике обучения химии в техническом университете // Современные проблемы науки и образования. – 2017. – № 5. URL: <http://science-education.ru/tu/article/view?id=26948>.
7. Кудрявцев С.В. Совершенствование технологических параметров установок получения электролитического гипохлорита натрия для обеззараживания воды: дис. ... канд. тех. наук. – Новочеркасск, 2009. – 164 с.
8. Якименко Л.М. Электрохимические процессы в химической промышленности: Электрохимический синтез неорганических соединений / Л.М. Якименко, Г.А. Серышев. – М.: Химия, 1984. – 160 с.
9. Фёдорова Ю.С., Жерякова К.В., Нигматуллина Л.И. Получение «активного хлора» путем электрохимической обработки растворов хлорида натрия // Успехи современного естествознания. – 2014. – № 12–2. – С. 75–77.
10. Fesenko L.N. et al. Analysis of economic efficiency of low-concentrated sodium hypochlorite by direct electrolysis of natural waters. IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. – 2017. – Vol. 262. Art. № 012185.
11. Кузнецов Н.Н., Богословский С.Ю., Болдырев В.С. Оптимизация параметров электролитического процесса получения гипохлорита натрия для обеззараживания воды // Сборник трудов Девятой Всероссийской конференции «Необратимые процессы в природе и технике». – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2017. – Ч. 2. – С. 4–5.
12. Богословский С.Ю., Болдырев В.С., Кузнецов Н.Н., Астапов К.Р. Оптимизация процесса электролитического получения гипохлорита натрия для обеззараживания воды // Фундаментальные исследования. – 2017. – № 11–1. – С. 30–34.
13. Bogoslovskii S.Yu., Kuznetsov N.N., Boldyrev V.S. Parameter optimization of electrolytic process of obtaining sodium hypochlorite for disinfection of water. // Journal of Physics: Conference Series. – 2017. – Vol. 918. Art. № 012028.
14. ГОСТ 18190-72. Вода питьевая. Методы определения остаточного активного хлора. Сборник ГОСТов. – М.: Стандартинформ, 2009. – С. 352–357.