

FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

271 059

(21) PV 4807-84
(22) Přihlášeno 25 06 84

(40) Zveřejněno 11 06 87
(45) Vydáno 31 12 92
(89) 1401072, 03 06 81, SU

(11)

(13)

B1

(51)

Int. Cl.⁵

C 25 B 11/10

(75) Autor vynálezu

BUSSE-MAČUKAS VLADIMIR BORISOVIČ, LVOVIČ FLORENTIJ ISEROVIČ
SPASSKAJA JEVDOKIJA KUZMINIČNA, KUBASOV VLADIMIR LEONIDovič
MAZENKO ANATOLIJ FEDORovič, DRUŽININ ERNEST AVGUSTovič
MARTYNOV ALEXANDR NIKOLAJEVIČ, NELIPA LJUDMILA NIKOLAJEVNA,
MOSKVA (SU)

(54)

Elektroda pro elektrolýzu vodních roztoků chloridů alkalických kovů

(57)

Řešení se vztahuje k oblasti elektrochemických zařízení, konkrétně k elektrodám pro elektrolýzu vodních roztoků chloridu alkalických kovů s cílem získání chlóru a kaustifikované sody, chlorečnanů a chlornanů. Je řešena elektroda pro elektrolýzu vodních roztoků chloridů alkalických kovů, obsahující bázi z elektrovodivého materiálu s aktivním povlakem ze směsi oxidů titanu, iridia a rutenia, přičemž složky jsou používány v následujícím vztahu vyjádřeno v procentech molárních: $TiO_2 : (IrO_2 + RuO_2) = (1-3) : 1$ a $IrO_2 : RuO_2 = (0,75-3) : 1$.

Navržená elektroda zajišťuje stabilitu anodového potenciálu během elektrolýzy prakticky do úplného opotřebenosti aktivního povlaku, zvýšení odolnosti elektrody proti znečišťování anolytu a zvýšení obsahu kyslíku v anodových plynech a zvýšení množství chlóru. Řešení může být používáno v technologii výroby chlóru, chlorečnanů a chlornanů, elektrochemickými metodami.

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

Заявлено: 03.06.81

Заявка No. 3290834/23-26

МКМ³ С25В 11/10

Авторы: В.Б.Буссе-Мачукас, Ф.И.Львович, Е.К.Спасская, В.Л.Кубасов, А.Ф.Мазанко, Э.А.Дружинин, А.П.Мартынов и Л.Н.Нелипа

Заявитель: авторы

Название изобретения: ЭЛЕКТРОД ДЛЯ ЭЛЕКТРОЛИЗА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ХЛОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Изобретение относится к области электрохимических производств, конкретно, к электродам для электролиза водных растворов хлоридов щелочных металлов с получением хлора и каустической соли, хлоратов, гипохлоритов.

Известен электрод для электрохимических процессов, содержащий электропроводную основу, например из титана, на которую нанесено активное покрытие из смеси окислов титана, иридия и рутения; причем содержание окислов титана в покрытии является значительным и составляет более 75 мол.%. Например, в известном электроде покрытие имеет следующий состав (мол.%): IrO_2 -3,94; RuO_2 -7,48 и TiO_2 -88,58 (образец "В" и образец "Д") и IrO_2 -7,91; RuO_2 -15,06 и TiO_2 -77,03 (образец "С").

Таким образом, в известном электроде ингредиенты взяты в следующих соотношениях (мол.%): $\text{TiO}_2 : (\text{IrO}_2 + \text{RuO}_2) = (3,3 - 7,8) : 1$ и $\text{IrO}_2 : \text{RuO}_2 = 0,5 : 1$ [1].

Недостатком указанного электрода является неустойчивость анодного потенциала при электролизе, низкий выход по току, недостаточная стойкость электрода. Кроме того, недостатком электрода является неполное срабатывание активной массы - потенциал электрода резко возрастает при наличии еще достаточного количества массы активного покрытия.

Так, при испытаниях образцов "В", "С" и "Д" в насыщенном растворе NaCl при плотности тока 1 A/cm^2 и температуре 65° анодный потенциал образца "В" изменялся в пределах 1,53-1,62 В за время электролиза 2000 часов (~ 83 суток), образца "С" - в пределах 1,35-1,38 В за время электролиза 2300 часов (~ 96 суток) и образца "Д" - в пределах 1,44-1,50 В за время электролиза 816 часов (34 суток).

Наиболее близким из известных технических решений к описываемому изобретению по технической сущности и достигаемому результату является электрод для электролиза водных растворов хлоридов щелочных металлов, содержащий основу из вентильного металла с нанесенным на нее покрытием из смеси окислов вентильных металлов, например титана, и окислов металлов группы платины, например иридия и рутения, причем содержание окисла вентильного металла в смеси составляет более 50 мол.%. В известном электроде покрытие может содержать как смесь окислов титана и одного металла платины, например рутения, так и смесь окислов титана и нескольких металлов группы платины, например иридия и рутения [2].

Недостатком известного электрода является недостаточная стойкость.

Цель изобретения является повышение стойкости электрода.

Поставленная цель достигается электродом для электролиза водных растворов хлоридов щелочных металлов, содержащим основу из вентильного металла с нанесенным на нее покрытие из смеси окислов титана, иридия и рутения, причем содержание окиси титана в смеси составляет более 50 мол.%, особенностью которого является то, что покрытие содержит окислы иридия и рутения при мольном соотношении $(0,75-3) : 1$.

Отличительным признаком предложенного электрода является то, что покрытие содержит окислы иридия и рутения при мольном соотношении $(0,75-3) : 1$.

Дополнительным отличительным признаком предложенного электрода является то, что покрытие содержит окислы титана в количестве 50-75 мол.%.

Практическое использование предлагаемого электрода и его преимущества перед известным электродом в условиях электролиза водных растворов хлоридов щелочных металлов иллюстрирует следующий пример.

Пример.

На титановую основу электрода, предварительно прошедшую пескоструйную обработку, обезжиривание и травление, наносят покровный раствор - смешанный водный раствор IrCl_3 , TiCl_4 и $\text{RuO}(\text{HCl})_3$.

Покровный раствор готовят из исходных растворов и компонентов: раствора гидрооксихлорида рутения ($\text{RuO}(\text{HCl})_3$) в воде с концентрацией 150 ± 5 г/л; раствора четыреххлористого титана (TiCl_4) в воде с концентрацией 220 ± 5 г/л (в пересчете на TiO_2); соли треххлористого иридия (IrCl_3) (добавляют в смешанный раствор $\text{RuO}(\text{HCl})_3$ - TiCl_4 в виде кристаллов).

Активное покрытие электрода изготавливают многослойным. Каждый слой наносят по следующей технологии: расход смешанного раствора на один слой - 25 мл/м^2 , что соответствует закладке активной массы $1-2 \text{ г/м}^2$; после нанесения каждого слоя электрод сначала сушат при температуре 150°C , затем обжигают при температуре 350°C в течение 20 минут первые 2-3 слоя, последующие слои прокалывают при температуре $450-500^\circ\text{C}$ в течение 20-40 минут.

Всего было изготовлено 9 электродов, из них два - отвечали по составу известному электроду (образцы 1 и 8) [2], два - отвечали по составу известному электроду (образцы 4,5,6,7). Один образец (образец 9) иллюстрирует электрод с покрытием из смеси окислов титана, иридия и рутения, причем содержание окиси титана в смеси составляет менее 50 мол.%.
Образец №.1 соответствует общепринятому в промышленности окисному рутениево-титановому аноду (ОРТА-зарегистрированный торговый знак).

Измерения потенциала анода проводили в условиях хлорного электролиза: концентрация раствора хлорида натрия 280 г/л , температура 90°C , $\text{pH} = 3,0-3,5$, плотность тока - $1000, 2000, 4000, 6000$ и 10000 А/м^2 и в условиях хлоратного электролиза: 400 г/л аС О_3 - 100 г/л NaCl , $\text{pH}=7$, плотность тока $1000-3000 \text{ А/м}^2$; температура 80°C .

Стойкость электродов оценивалась по нескольким ускоренным методикам изучения износостойкости электродов: по методу переменной полярности и амальгамации, при электролизе в растворе NaOH , и в условиях длительного электролиза.

Сущность метода переменной полярности и амальгамации заключается в следующем: испытываемый образец при плотности тока 1 А/см^2 , температуре 60°C в растворе хлорида натрия с концентрацией 300 г/л подвергают переменной анодной и катодной поляризации в течение 40 минут. Затем электрод спускают на 30 секунд в амальгаму натрия с концентрацией натрия $0,2\%$ по массе. После этих испытаний электрод промывают в дистиллированной воде, сушат и определяют потерю веса.

Износостойкость электродов при электролизе растворов NaOH , изучают в следующих условиях: 200 г/л раствор NaOH , температура 90°C , плотность тока 2 А/см^2 и определяют потерю веса образца и время до закипания анода.

Результаты испытаний приведены в таблице.

Как видно из результатов, приведенных в таблице, предложенный электрод (образцы 4,5,6,7) не уступает известному электроду (образцы 1,8) по величине анодного потенциала в условиях хлорного и хлоратного электролиза.

Таблица

Наименование показателей	О Б Р А З Ц И			
	1	2	3	4
Соотношение окислов в активной массе, % мол.				
TiO ₂	70	88,66	78,95	70,8
IrO ₂	--	3,91	7,25	12,5
RuO ₂	30	7,43	13,8	16,7
TiO ₂ : (IrO ₂ + RuO ₂)	2,33:1	7,8:1	3,75:1	2,44:1
IrO ₂ : RuO ₂	--	0,528:1	0,525:1	0,75:1

Потенциал анода в
условиях хлорного
электролиза, В,
при плотности тока
(А/м²):

1000	1,3	1,45	1,32	1,30
2000	1,33	1,50	1,34	1,32
4000	1,35	1,55	1,36	1,35
6000	1,37	1,60	1,38	1,36
10000	1,40	1,62	1,39	1,37

Потенциал анода в
условиях хлоратного
электролиза, В, (НВЗ),
при плотности тока
(А/м²):

1000	1,40
2000	1,43
3000	1,49

О Б Р А З Ц И

	5	6	7	8	9
	70,0	70,0	75,0	50,0	45
	15,0	20,0	18,7	30,0	22
	15,0	10,0	6,3	20,0	33
	2,33:1	2,33:1	3:1	1:1	0,82:1
	1:1	2:1	3:1	1,5:1	0,67:1

Продолжение таблицы

1.30	1.30	1.31	1.32	1.31
1.31	1.31	1.32	1.33	1.32
1.33	1.33	1.34	1.35	1.34
1.34	1.34	1.35	1.36	1.36
1.36	1.35	1.36	1.37	1.37

1.37	1.36
1.41	1.40
1.44	1.43

О В Р А З Ц И

Наименование показателей	1	2	3	4
Стойкость электрода по методу перемен- ной полярности и амальгамации, мг/см ²	0,2	0,4	0,3	0,15
Стойкость электрода при электролизе в растворе 200 г/л NaOH потери активной массы (мг) от времени электролиза, час:				
5 час	0,4	0,3	0,6	0,3
10 час	0,9	0,6	0,8	0,4
15 час	1,2	0,9	1,2	0,6
20 час	1,7	1,4	1,5	0,8
25 час	2,1	1,8	2,0	0,9
30 час		2,4	2,5	1,7
40 час			3,7	1,9
45 час				2,8
50 час				4,0
55 час				4,6
60 час				4,8
70 час				
Время пробега до выхода из строя анода, час.	23	30	40	60
Превосходительная закладка актив- ной массы, мг	5,6	5,5	5,8	5,4

Продолжение таблицы

5	6	7	8	9
0,07	0,05	0,08	0,17	0,5
0,1	0,2	0,1	0,3	0,4
0,2	0,3	0,2	0,5	0,7
0,3	0,5	0,4	0,9	0,9
0,7	0,6	0,5	1,7	1,5
1,1	0,8	0,9	2,5	2,1
2,5	1,8	1,2	3,1	2,7
3,0	2,7	2,5	3,8	3,3
3,6	3,6	2,9	4,5	4,7
5,0	4,2	3,3	5,2	
5,3	5,0	3,6		
5,5	5,3	4,3		
5,8	5,4	5,1		
70	70	70	50	45
5,8	5,5	5,2	5,6	5,7

Во всем заявленном интервале мольного соотношения окислов иридия и рутения в покрытии, а именно (0.75-3):1, стойкость предложенного электрода, оцениваемая по потере активной массы, как при испытаниях по методу переменной полярности и амальгамации, так и в зависимости от продолжительности электролиза в жестких условиях (200 г/л NaOH), является значительно более высокой, чем известного электрода, примерно в 1.5-2 раза.

При содержании окиси титана в покрытии более 75 мол.% и при мольном соотношении окислов окислов иридия и рутения вне заявленного интервала стойкость электрода ниже, чем у предложенного (см. образцы 2 и 3). Следует отметить, что при содержании окиси титана в покрытии менее 50 мол.% даже в пределах заявленного интервала мольного соотношения окислов иридия и рутения стойкость электрода является неудовлетворительной (см. образец 9).

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Электрод для электролиза водных растворов хлоридов щелочных металлов, содержащий основу из вентильного металла с нанесенным на нее покрытием из смеси окислов титана, иридия и рутения, причем содержание окиси титана в смеси составляет более 50 мол.%, отличающийся тем, что, с целью повышения стойкости электрода, покрытие содержит окислы иридия и рутения при мольном соотношении (0,75-3):1.

2. Электрод по п.1, отличающийся тем, что покрытие содержит окислы титана в количестве 50-75 мол.%.

Источники информации, принятые во внимание при экспертизе:

1.US, А. 3948751.

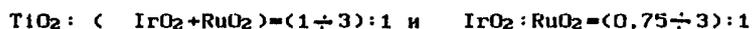
2.SU, А. 369923.

РЕФЕРАТ

ЭЛЕКТРОД ДЛЯ ЭЛЕКТРОЛИЗА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ХЛОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Изобретение относится к области электрохимических производств, конкретно, к электродам для электролиза водных растворов хлоридов щелочных металлов с получением хлора и каустической соды, хлоратов и гипохлоритов.

Предложен электрод для электролиза водных растворов хлоридов щелочных металлов, содержащий основу из электропроводного материала с нанесенным на нее активным покрытием из смеси окислов титана, иридия и рутения, причем ингредиенты взяты при следующем соотношении, в % молярных,



Предложенный электрод обеспечивает стабильность анодного потенциала во время электролиза практически до полного срабатывания активного покрытия, повышение стойкости электрода при защелачивании анолита и повышенных содержаниях кислорода в анодных газах и повышение выхода по току хлора.

Изобретение может быть использовано в технологии хлорного, хлоратного и гипохлоритного производства электрохимическими методами.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Elektroda pro elektrolýzu vodních roztoků chloridů alkalických kovů obsahující základ z elektrovedivého kovu s povlakem ze směsi oxidů titanu, iridia a rutenia, přičemž obsah oxidu titanu ve směsi představuje více, než 50 molárních %, vyznačující se tím, že s cílem zvýšení odolnosti elektrody obsahuje povlak oxid iridia a rutenia v molárním poměru 0,75 až 3 : 1.
2. Elektroda podle bodu 1, vyznačující se tím, že povlak obsahuje oxid titanu v množství 50 až 75 molárních %.