



СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

(19) SU (11) 1401072 A1

(51) 4 C 25 B 11/10

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(21) 3298834/23-26

(22) 03.06.81

(46) 07.06.88. Бюл. № 21

(72) В.Б.Буссе-Мачукас, Ф.И.Львович,
Е.К.Спасская, В.Л.Кубасов, А.Ф.Ма-
занко, Э.А.Дружинин, А.Н.Мартынов
и Л.Н.Нелипа.

(53) 621.3.035.2(088.8)

(56) 1. Патент США № 3948751,
кл. 204-290 F, 1976.

2. Авторское свидетельство СССР
№ 369923, кл. C 25 B 11/00, 1968.

(54)(57) 1. ЭЛЕКТРОД ДЛЯ ЭЛЕКТРОЛИЗА
ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ХЛОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ

МЕТАЛЛОВ, содержащий основу из вен-
тильного металла с нанесенным на нее
покрытием из смеси окислов титана,
иридия и рутения, причем содержание
окиси титана в смеси составляет бо-
лее 50 мол.%, о т л и ч а ю щ и й -
с я тем, что, с целью повышения
стойкости электрода, покрытие содер-
жит окислы иридия и рутения при моль-
ном соотношении 0,75-3:1.

2. Электрод по п.1, о т л и -
ч а ю щ и й с я тем, что покрытие
содержит окислы титана в количестве
50-75 мол.%.
1

(19) SU (11) 1401072 A1

Изобретение относится к области электрохимических производств, конкретно к электродам для электролиза водных растворов хлоридов щелочных металлов с получением хлора и каустической соды, 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.-%: Ir_2O_3 3,91; RuO_2 7,43 и TiO_2 88,66 (образец В и образец Д) и IrO_2 7,25; RuO_2 13,8 и TiO_2 78,95 (образец С).

Таким образом, в известном электроде ингредиенты взяты в следующих соотношениях, мол.-%: $\text{TiO}_2:(\text{IrO}_2 + \text{RuO}_2) = 3,8 - 7,8:1$ 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 А/см^2 и 65°C анодный потенциал образца В изменялся в пределах 1,53-1,62 В за время электролиза 2000 ч (~83 сут), образца С - в пределах 1,35-1,38 В за время электролиза 2300 ч (~96 сут) и образца Д - в пределах 1,44-1,50 В за время электролиза 816 ч (~34 сут).

Наиболее близким к 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 электро-

де покрытие может содержать как смесь окислов титана и одного металла группы платины, например рутения, так и смесь окислов титана и нескольких металлов группы платины, например иридия и рутения [2].

Недостатком известного электрода является невысокая стойкость.

Цель изобретения - повышение стойкости электрода.

Поставленная цель достигается тем, что в электроде для электролиза водных растворов хлорида щелочных металлов, содержащем 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.%, покрытие содержит окислы иридия и рутения при мольном соотношении 0,75-3:1.

Кроме того, в предлагаемом электроде покрытие содержит окислы титана в количестве 50-75 мол.%.
Пр и м е р.

На титановую основу электрода, предварительно прошедшую пескоструйную обработку, обезжиривание и травление, наносят покровный раствор - смешанный водный раствор IrCl_3 , TiCl_4 и RuONCl_3 .

Покровный раствор готовят из исходных растворов и компонентов: раствора гидрооксихлорида рутения (RuONCl_3) в воде с концентрацией $150 \pm 5 \text{ г/л}$; раствора четыреххлористого титана (TiCl_4) в воде с концентрацией $220 \pm 5 \text{ г/л}$ (в пересчете на TiO_2); соль треххлористого иридия (IrCl_3) добавляют в смешанный раствор RuONCl_3 - TiCl_4 в виде кристаллов.

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

Всего было изготовлено 9 электродов. Образцы 1, 2, 3 и 8 соответствуют по составу известному электроду. образцы 4-7 - по составу предлагаемого электрода. Образец 9 иллюстрирует электрод с покрытием из смеси окис-

лов титана, иридия и рутения, причем содержание окиси титана в смеси составляет менее 50 мол. %.

Образец 1 соответствует общепринятому в промышленности окисному рутениево-титановому аноду.

Измерения потенциала анода проводят в условиях хлорного электролиза: концентрация раствора хлорида натрия 280 г/л, температура 90°C, pH = 3,0-3,5, плотность тока 1000, 2000, 4000, 6000 и 10000 А/м², и в условиях хлоратного электролиза: 400 г/л NaClO₃, 100 г/л NaCl, pH = 7, плотность тока 1000-3000 А/м²; температура 80°C.

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

Сущность метода переменной полярности и амальгамации заключается в следующем: испытуемый образец при плотности тока 1 А/см², 60°C в растворе хлорида натрия с концентрацией 300 г/л подвергают переменной анодной и катодной поляризации в течение 40 мин. Затем электрод опускают на 30 с в амальгаму натрия с концентрацией 0,2 мас. %. 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 раствора NaOH, температура 90°C, плотность тока 2 А/см², и определяют потерю

веса образца и время до закипания анода.

Результаты испытаний приведены в таблице.

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

Во всем заявленном интервале мольного соотношения окислов иридия и рутения в покрытии, а именно 0,75-3:1, стойкость предлагаемого электрода, оцениваемая по потере активной массы, как при испытаниях по методу переменной полярности и амальгамации, так 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 иридия и рутения вне заявленного интервала стойкость известного электрода ниже, чем у предлагаемого (образцы 2 и 3). При содержании окиси титана в покрытии менее 50 мол. % даже в пределах заявленного интервала мольного соотношения окислов иридия и рутения стойкость электрода является неудовлетворительной (образец 9).

Экономический эффект от использования изобретения составит 182 тыс. рублей из расчета на производство 130 тыс. т хлора в год.

Характеристика	Образец								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9

Соотношение окислов в активной

массе, мол. %

TiO₂IrO₂RuO₂TiO₂ : (IrO₂ + RuO₂)IrO₂ : RuO₂

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

1000

2000

4000

6000

10000

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

1000

2000

3000

Стойкость электрода по мето-
ду переменной полярности и
амальгамации, мг/см²

70	88,66	78,95	70,8	70,0	70,0	75,0	50,0	45
-	3,91	7,25	12,5	15,0	20,0	18,7	30,0	22
30	7,43	13,8	16,7	15,0	10,0	6,3	20,0	33
2,33:1	7,8:1	3,75:1	2,44:1	2,33:1	2,33:1	3:1	1:1	0,82:1
-	0,528:1	0,525:1	0,75:1	1:1	2:1	3:1	1,5:1	0,67:1
1,3	1,45	1,32	1,30	1,30	1,30	1,31	1,32	1,31
1,33	1,50	1,34	1,32	1,31	1,31	1,32	1,33	1,32
1,35	1,55	1,36	1,35	1,33	1,33	1,34	1,35	1,34
1,37	1,60	1,38	1,36	1,34	1,34	1,35	1,36	1,36
1,40	1,62	1,39	1,37	1,36	1,35	1,36	1,37	1,37

1,40	1,37	1,36
1,43	1,41	1,40
1,49	1,44	1,43

0,2	0,4	0,3	0,15	0,07	0,05	0,08	0,17	0,5
-----	-----	-----	------	------	------	------	------	-----

Характеристика	Образец								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Стойкость электрода при электролизе в растворе 200 г/л NaOH, потери активной массы, мг, от времени электролиза, ч:									
5	0,4	0,3	0,6	0,3	0,1	0,2	0,1	0,3	0,4
10	0,9	0,6	0,8	0,4	0,2	0,3	0,2	0,5	0,7
15	1,2	0,9	1,2	0,6	0,3	0,5	0,4	0,9	0,9
20	1,7	1,4	1,5	0,8	0,7	0,6	0,5	1,7	1,5
25	2,1	1,8	2,0	0,9	1,1	0,8	0,9	2,5	2,1
30	-	2,4	2,5	1,7	2,5	1,8	1,2	3,1	2,7
40	-	-	3,7	1,9	3,0	2,7	2,5	3,8	3,3
45	-	-	-	2,8	3,6	3,6	2,9	4,5	4,7
50	-	-	-	4,0	5,0	4,2	3,3	5,2	-
55	-	-	-	4,6	5,3	5,0	3,6	-	-
60	-	-	-	4,8	5,5	5,3	4,3	-	-
70	-	-	-	-	5,8	5,4	5,1	-	-
Время пробега до выхода из строя анода, ч	23	30	40	60	70	70	70	50	45
Первоначальная закладка активной массы, мг	5,6	5,5	5,8	5,4	5,8	5,5	5,2	5,6	5,7