

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего
образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

«Утверждаю»

Директор-проректор ФТИ

_____ О.Ю. Долматов

«__» _____ 2016 г.

**ПОЛУЧЕНИЕ ХЛОРА И ХЛОРПРОИЗВОДНЫХ
ЭЛЕКТРОЛИЗОМ**

Методические указания к проведению лабораторных работ по курсу
«Электрохимические технологии» для студентов, обучающихся по
специальности 240601 «Химическая технология материалов
современной энергетики»

Издательство
Томского Политехнического Университета
2016

УДК 66.02.(076.1)

Ворошилов Ф.А.

Получение хлора и хлорпроизводных электролизом Методические указания к проведению лабораторных работ по курсу «Электрохимические производства» для студентов, обучающихся по специальности 18.05.02 (240601) «Химическая технология материалов современной энергетики»/ Ф.А.Ворошилов, Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2016.-12с.

УДК 66.045.123
ББК Л1/7 35

Методические указания рассмотрены и рекомендованы к изданию методическим семинаром кафедры ХТРЭ ФТИ

«__» _____ 20__ г.

Зав. кафедрой ХТРЭ
Доктор химических наук

Р.И. Крайденко

Рецензент

Канд. хим. наук, доцент каф. ХТРЭ ФТИ ФГАОУ ВО НИ ТПУ
Р.В. Оствальд

© ФГАОУ ВО НИ ТПУ, 2016
© Ворошилов Ф.А., 2016

Содержание

	Введение	4
1.	Теория электролиза	5
2.	Экспериментальная часть	8
3.	Оформление отчета	11
	Приложения	12
	Литература	14

Введение

Одним из эффективных отбеливающих средств в производстве качественной бумаги и хлопчатобумажных тканей является, гипохлорит натрия (ГПХН). В настоящее время ГПХН все шире внедряется как дезинфицирующее, обеззараживающее средство для питьевой воды, воды плавательных бассейнов. Также применяется ГПХН для обезвреживания (разрушения) цианистых стоков, образующихся при извлечении золота из руд, при золочении ювелирных и технических изделий и нанесении других покрытий из цианидных электролитов.

Безводный гипохлорит натрия (ГПХН) представляет собой неустойчивое бесцветное кристаллическое вещество.

Элементный состав: Na (натрий) (30,9 %), Cl (хлор) (47,6 %), O (кислород) (21,5 %).

Молекулярная масса NaClO (по международным атомным массам 1971 г.) -74,44.

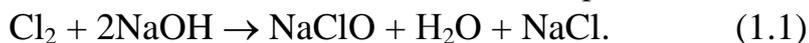
Хорошо растворим в воде: 53,4 г гипохлорита натрия растворяется в 100 граммах воды при 20°C (или 130 г в 100 г воды при 50°C). Растворимость NaClO представлена в таблице

Температура, °С	- 10	0	10	25	30
Растворимость, %	20,6	22,8	27,5	45,0	50,0

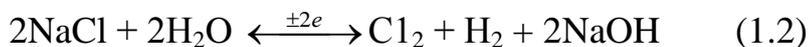
Водные растворы ГПХН весьма неустойчивы и со временем разлагаются даже при обычной температуре (со скоростью 0,08 до 0,1 % в сутки). На скорость распада ГПХН влияет воздействие солнечного излучения, наличие катионов тяжелых металлов и хлоридов щелочных металлов. При этом наличие в водном растворе сульфата магния или кальция, борной кислоты, силикатов и пр. замедляют процесс разложения ГПХН. Следует заметить, что наиболее устойчивы растворы с сильнощелочной средой (значение pH > 10)

1. Теория электролиза

ГПХН высокой концентрации (до 200-300 г/дм³) может быть получен химически взаимодействием хлора со щелочью:



Однако для получения хлора нужно провести электролиз раствора поваренной соли в диафрагменном электролизере по реакции:

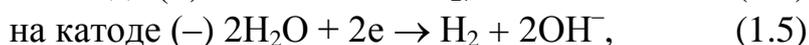
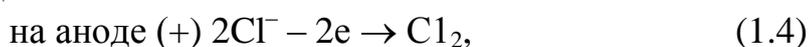


при разделении анодного и катодного пространств.

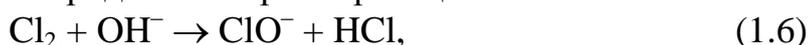
В связи с этим заманчивым является одноступенчатое получение ГПХН электролизом раствора поваренной соли в бездиафрагменном электролизере по реакции:



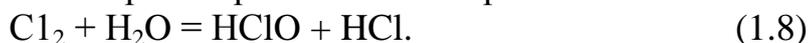
Механизм электролиза складывается из двух электродных реакций:



и последующего взаимодействия электродных продуктов в межэлектродном зазоре по реакциям:



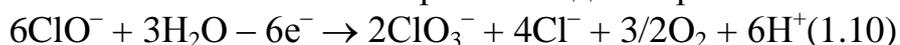
При неудовлетворительном перемешивании может происходить гидролиз хлора с образованием хлорноватистой кислоты:



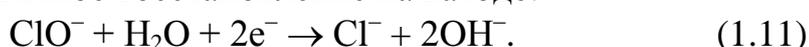
Хлорноватистая кислота, как сильный окислитель, способна дальше окислять образовавшийся по реакции (1.3) ГПХН до хлората натрия:



Побочными электрохимическими реакциями являются также дальнейшее окисление гипохлорит-иона до хлорат-иона:



и частичное восстановление на катоде:



Наряду с этими процессами имеет место частичное выделение хлора в атмосферу, а также электрохимическое выделение кислорода по реакции:



В результате протекания этих побочных реакций выход ГПХН по току на практике от 70 % в начальный момент процесса снижается до 50-40 % по мере повышения его концентрации. Бездиафрагменным электролизом не удастся получать растворы с концентрацией более 20 г/дм³. Теоретическое количество ГПХН определяется по **закону**

Фарадея:

$$M_{\text{NaClO}} = q_{\text{NaClO}} \cdot I \cdot \tau, \quad (1.13)$$

где q_{NaClO} – электрохимический эквивалент ГПХН, г/А-ч

$$q_{\text{NaClO}} = \frac{M}{z \cdot F} = \frac{74,5}{2 \cdot 26,8} = 1,39 \text{ г/А-ч.} \quad (1.14)$$

Практический выход потоку зависит от концентрации раствора поваренной соли, от плотности тока, от температуры процесса. На практике процесс проводится при комнатной температуре (25 °С) с применением охлаждения водой.

Материалом электродов для получения ГПХН могут служить графит и титан. Оба являются достаточно стойкими к окислению хлором и гипохлоритом. В электролизере может быть монополярное и биполярное включение электродов.

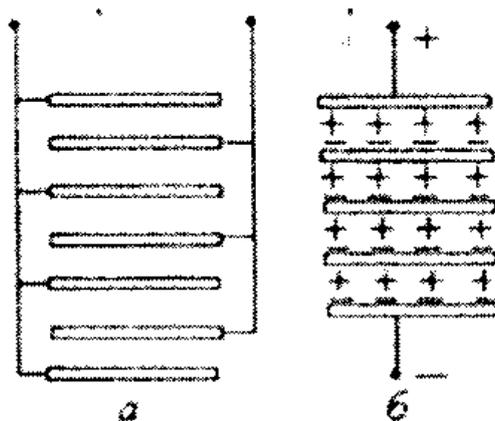


Рис.1. Схема включения титановых или графитовых электродов при получении гипохлорита:

а) параллельное включение, б) последовательное включение

Расстояние между электродами 5-7 мм обеспечивает хорошее перемешивание и циркуляцию в процессе электролиза.

Материалом для корпуса электролизеров служат полипропилен, полихлорвинил (винипласт).

2. Экспериментальная часть

2.1. Цель работы

1. Изучить зависимость выхода ГПХН по току от условий электролиза: концентрации раствора поваренной соли, плотности тока и времени электролиза.

2. Выяснить зависимость напряжения на электролизе и удельных затрат электроэнергии от времени электролиза.

Для выполнения работы необходимо 3 конических колбы по 200 мл для отбора и анализа проб, бюретка объемом 100 мл и пипетка объемом 20 мл.

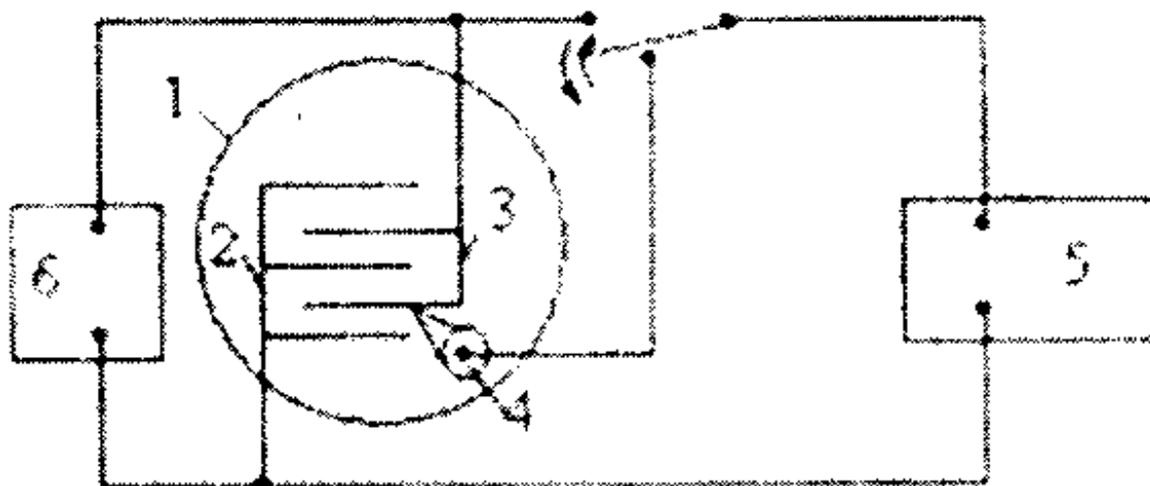


Рис.2. Схема лабораторной установки получения ГПХН:
1 – стакан объемом 500-1000 мл с раствором NaCl; 2,3 – катодный и анодный полублоки из титана; 4 – хлорсеребряный электрод сравнения; 5 – цифровой вольтметр; 6 – стабилизированный источник тока.

Реактивы: поваренная соль пищевая «Экстра», раствор для титрования.

2.2. Порядок выполнения работы

Приготовить раствор поваренной соли заданной концентрации (см. Приложение 1) и 500 мл залить в стакан – электролизер.

Измерить площадь электродов анодного полублока и установить собранный блок электродов в ячейку так, чтобы уровень электролита был на 20 мл выше верха электродов.

Собрать электрическую схему согласно рис. 2.

Рассчитать ток электролиза:

$$I = i_a - S_a \quad (2.1)$$

где i_a – заданная преподавателем анодная плотность тока, А/дм².

Включить в работу источник тока, вольтметр и секундомер.

Периодически через 30 мин измерять и записывать в табл. 1 значения напряжения и потенциала анода.

Таблица 1

№ п/п	Время, ч	Напряжение, В	Концентрация ГПХН, г/л	Кол-во ГПХН, г	Вт, %	W _{уд} , Вт·ч/г

Через 0,5 часа отбираются пробы раствора по 20 мл и анализируются на содержание ГПХН согласно приложения 2.

$$M_N = V_N \cdot C_N, \quad (2.2)$$

где V_N – объем электролита ко времени τ (учитывается уменьшение объема электролита за счет отобранных проб).

$$V_N = V_{нач} - 0,02(N-1). \quad (2.3)$$

По количеству ГПХН, образовавшегося за время электролиза τ рассчитывается **выход по току**:

$$B_T^\tau = \frac{m_N^{практ}}{m_N^{теор}} \cdot 100 \%, \quad (2.4)$$

где $m_N^{теор}$ – теоретическое количество ГПХН ко времени τ ;

$$m_N^{теор} = q \cdot I \cdot \tau \quad (2.5)$$

Это значение выхода по току будет средним за все время электролиза.

По полученным данным строятся зависимости напряжения, концентрации и выхода по току ГПХН от времени электролиза.

Удельные затраты электроэнергии $W_{уд}$ с течением времени электролиза меняются прежде всего из-за выхода ГПХН по току.

Средние удельные затраты электроэнергии за все время электролиза τ равны:

$$W_{уд}^\tau = \frac{\tau \cdot U_N \cdot I}{C_N \cdot V_N}. \quad (2.6)$$

По полученным результатам строятся зависимости измеренных и вычисленных величин от времени электролиза, производится обсуждение и объяснение полученных результатов.

3. Оформление отчета

Отчет по получению дезинфицирующего раствора должен содержать:

- а) цель работы;
- б) механизм электролиза;
- в) схему установки;
- г) порядок выполнения работы;
- д) таблицу экспериментальных результатов;
- е) обработку результатов эксперимента, графические зависимости;
- ж) краткий вывод по результатам расчета. Выводы должны соответствовать целям эксперимента.

Вопросы для защиты отчета о проделанной работе:

1. Основные области применения гипохлорита натрия
2. Свойства хлора
3. Преимущества диафрагменных электролизеров перед бездиафрагменными
4. Состав электролита для получения хлора
5. Методика определения концентрации ГПХН
6. Материал электродов для проведения процесса получения ГПХН

Список литературы:

1. Прикладная электрохимия./ Под ред. Томилова А.П. – М.: Химия, 1984. – 520 с.
2. Якименко М.М. Электрохимический синтез неорганических соединений. – М.: Химия, 1984.
3. Справочник химика. Т.3. – М.–Л: Химия, 1964. –1005 с.
4. Якименко М.М. Производство хлора, каустической соды и неорганических хлорпродуктов. М.: Химия, 1974. — 600 с

Приложения

1. Приготовление раствора

В лабораторной работе используются растворы поваренной соли с концентрацией 4-10 %. Для приготовления рабочих растворов используется исходный концентрированный раствор NaCl. Концентрация его определяется по плотности раствора, измеренной ареометром. Количество исходного раствора поваренной соли и дистиллированной воды находится по **правилу креста**.

Например, для приготовления 5 %-ного раствора NaCl из 24 %-ного ($d = 1,18 \text{ г/см}^3$) применяется следующая запись:

Концентрация, %			Брать количество
Исходный раствор	24 %	5	$5 \text{ г} \times 10 = 50 \text{ г} : 1,18 = 42,37 \text{ мл} \times \text{Nраз}$
Готовящийся раствор		5	
Дистиллированная вода	0	19	$19 \text{ г} \times 10 = 190 : 1 = 190 \text{ мл} \times \text{Nраз}$

т.е., для приготовления 5 %-ного раствора NaCl нужно взять 5 г 24 %-ного раствора и 19 г дистиллированной воды.

Пропорциональное увеличение в 10 раз дает соответственно 50 г 24 %-ного раствора и 190 г воды. Эти значения переводим в объемы ($\frac{50}{1,18} = 42,37 \text{ мл}$ 24 %-ного раствора и 190 мл воды).

2. Иодометрическое определение «активного» хлора

2.1. Основы метода

Метод основан на окислении иодида калия в уксусно-кислой или сернокислой средах свободных хлором, хлорноватистой кислотой или гипохлоритом натрия по реакциям:



Реакции (5.2) и (5.3) проходят полностью только в кислой среде. Выделившийся иод титруют раствором тиосульфата натрия.

2.2 Применяемые реактивы и растворы

- кислота уксусная 10 %-ный раствор;
- калия иодид 10 %-ный раствор;
- крахмал растворимый 0,5 %-ный раствор;
- тиосульфат натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 0,1 N раствор;
- вода дистиллированная.

0,1 н раствор тиосульфата натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) готовят растворением 25 г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в 500 мл свежекипяченной и охлажденной дистиллированной воды, добавлением 0,2 г карбоната натрия (Na_2CO_3) и доведением объема раствора до 1 л.

2.3 Ход выполнения определения

В коническую колбу на 250 мл пипеткой вводят 10 мл анализируемого раствора, добавляют 10 мл 10 %-ного раствора KI и перемешивают. Добавляют 5 мл уксусной кислоты и снова перемешивают. Прикрывают колбу стеклянной крышкой и ставят на 10 мин в темное прохладное место. Титруют выделившийся иод раствором тиосульфата натрия до перехода коричневой окраски в слабозелтую. Добавляют 1 мл раствора крахмала и продолжают титровать до обесцвечивания. Содержание «активного» хлора, в пересчете на гипохлорит натрия, X, г/л:

$$X = \frac{V_1 \cdot 0,0035 \cdot 1000}{V} = 3,5 \cdot \frac{V_1}{V}, \quad (5.4)$$

где V_1 – объем 0,1 N раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование, мл;

V – объем анализируемого раствора, мл;

0,0035 – количество активного хлора эквивалентного 1 мл 0,1 N раствора тиосульфата натрия.

Учебное издание

Ворошилов Федор Анатольевич

Получение хлора и хлорпроизводных электролизом

Методические указания к выполнению лабораторных работ по курсу «Электрохимические производства» для студентов V курса, обучающихся по специальности 18.05.02 (240501) Химическая технология материалов современной энергетики

**Отпечатано в Издательстве ТПУ в полном соответствии
с качеством предоставленного оригинал-макета**

Подписано к печати 00.00.2016. Формат 60x84/16. Бумага
«Снегурочка».

Печать XEROX. Усл. печ. л. 9,01. Уч.-изд. л. 8,16.

Заказ 000-13. Тираж 100 экз.



Национальный исследовательский Томский
политехнический университет
Система менеджмента качества
Издательства Томского политехнического
университета сертифицирована
NATIONAL QUALITY ASSURANCE по
стандарту BS EN ISO 9001:2008



ИЗДАТЕЛЬСТВО  **ТПУ**. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30
Тел./факс: 8(3822)56-35-35, www.tpu.ru