

ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ СИНТЕЗА НИЗКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ ГИПОХЛОРИТА НАТРИЯ ДЛЯ МЕДИЦИНЫ И ВЕТЕРИНАРИИ

Гиренко Д.В., Демянчук Е.А.

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепропетровск

Разработана энергоэффективная технология получения низкоконцентрированных растворов гипохлорита натрия высокой чистоты. Основным элементом технологии является электрохимический реактор, в котором синтез растворов гипохлорита натрия осуществляется в последовательно соединенных электрохимических ячейках проточного типа без диафрагмы с титановым катодом и анодом с композиционным оксидным покрытием на основе SnO₂, дополнительно содержащим оксиды платины и палладия. Устройство снабжено микропроцессорной системой контроля параметров его работы и автономным модулем подачи исходного раствора, выполненным на базе перистальтического насоса.

The technology of production of sodium hypochlorite solutions of high purity was developed. The basic element of a manufacturing scheme is the electrochemical reactor, where the synthesis of sodium hypochlorite is carried out in the connected flow-type electrochemical cells without separating the electrode spaces with a titanium cathode and composite SnO₂-Pt-Pd base oxide anode. The device is equipped with a microprocessor control system of its operation and with self-unit module of initial solution supply, fulfilled on the basis of a peristaltic pump.

Ключевые слова: гипохлорит натрия, электролиз, медицина, ветеринария

Растворы гипохлорита натрия (ГХН) проявляют высокую биологическую активность в отношении многих грамположительных и грамотрицательных бактерий, большинства патогенных грибов, вирусов и простейших [1]. Активные компоненты таких растворов (гипохлорит ион и хлорноватистая кислота) способны снижать резистентность микрофлоры к антибиотикам, повышать их эффективность, нейтрализовать токсические метаболиты, представленные продуктами распада микробов, лейкоцитов и тканей и устранять нарушения микроциркуляции физиологических жидкостей [2]. В современной медицинской практике низкоконцентрированные растворы гипохлорита натрия, дополнительно содержащие 9 г/л хлорида натрия, находят широкое применение в качестве антисептических средств для наружного и местного применения, а также для прямой детоксикации организма при внутривенном применении [3]. Растворы гипохлорита натрия практически не токсичны, не вызывают аллергических реакций, а их компоненты не накапливаются в организме человека и животных.

В растворах ГХН активный хлор присутствует в виде гипохлорит иона и хлорноватистой кислоты. Растворы с pH 8,0–9,0 характеризуются более высокой стабильностью, а при попадании их в организм человека или животного pH понижается до 7,2–7,4 где формы ClO⁻ и HClO находятся в соотношении близком к эквимолярному. Такие растворы проявляют максимальную биологическую активность. Кроме того, в растворах ГХН всегда присутствует в качестве примеси хлорат натрия. Образование хлоратов обусловлено, в основном, как недостатками технологии их получения [4–5], так и недостаточной чистотой исходных реагентов. Действуя как яды крови [6], хлораты переводят гемоглобин в метгемоглобин и вызывают распад красных кровяных телец. Содержание хлоратов в антисептических и дезинфицирующих растворах ГХН не нормировано, однако, оно должно быть минимально возможным.

В настоящее время растворы ГХН для медицины и ветеринарии получают из готовой лекарственной формы «Натрия хлорид, изотонический раствор для инъекций 0,9 %» путем электролиза в установке ЭДО-4 (ДЭО-01-МЕДЭК). Однако данные устройства имеют целый ряд недостатков: не высокая производительность, низкая чистота и стабильность состава получаемых растворов (не более 30 суток в холодильнике). В растворах содержание хлората натрия может быть сопоставимо с концентрацией гипохлорита натрия [4–5]. Неудовлетворительными являются и технико-экономические показатели данных установок. Так, например, при стоимости ДЭО-01-МЕДЭК в РФ около 3000 USD (2014 год), его производительность составляет всего 1,5 л/час антисептического средства, содержащего 1,0 г/дм³ гипохлорита натрия.

Таким образом, существует потребность в создании эффективной технологии синтеза препаратов на основе водных растворов гипохлорита натрия, которые должны отвечать требованиям высокой чистоты (отсутствие или минимально допустимая концентрация примесей органических и неорганических ве-

ществ, являющихся токсичными для животных и человека) и высокой стабильности (срок хранения при комнатных температурах должен составлять не менее 3–6 месяцев).

Для решения задачи получения высокочистых и стабильных растворов ГХН необходимо создать технологию, в основу которой будут заложены следующие подходы:

Использование высокочистых исходных растворов, приготовленных на воде и хлориде натрия соответствующей квалификации;

Подача исходного раствора с заданной постоянной скоростью при помощи перистальтического насоса;

Применение проточных электрохимических ячеек коаксиального типа, изменение числа и взаимной конфигурации которых, позволит гибко изменять производительность электрохимического реактора и состав получаемых растворов.

Использование в электрохимических ячейках электродных материалов, которые отвечают ряду требований:

Высокая электрокаталитическая активность и селективность по отношению к рассматриваемым электродным процессам;

Высокая коррозионная стойкость в хлоридно-гипохлоритных водных средах;

Высокий ресурс работы;

Использование системы автоматизированного контроля и управления электролизером для обеспечения строгого соблюдения норм технологического регламента его работы.

Методика эксперимента

Все растворы готовились на бидистиллированной воде и NaCl квалификации фарм. (Salinen Austria AG). Анодные покрытия наносили методом пиролиза из раствора SnCl_4 в н-бутаноле. Легирующие добавки в соответствующих количествах вводили в виде $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, PdCl_2 , $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Покровный раствор наносили с помощью кисти (6 слоев) на предварительно подготовленную поверхность титанового центрального электрода. Термообработку электродов проводили в течение 10 мин при 450 °C.

Концентрацию гипохлорита и хлората натрия в получаемых растворах определяли методом йодометрии, описанным в [7].

В данной работе, для удобства анализа результатов эксперимента, концентрация хлорноватистой кислоты и гипохлорит иона приведена в пересчете на гипохлорит натрия.

Результаты и обсуждение. Электродные материалы.

В качестве материала катода был выбран титан марки BT1-0. Сравнительные испытания Ti, Ni, стали 12X18H10T и платинированного титана показали, что в условиях электролиза без диафрагмы при катодных плотностях тока 20–40 mA/cm^2 на титане наблюдается минимальная скорость восстановления ClO^- и, как следствие, более высокая концентрация (на 10–15%) NaClO в получаемых растворах. Скорость восстановления хлората при этом практически не зависит от материала катода, т.к. при концентрациях в растворе менее 10–4 М его катодное восстановление протекает с диффузионным контролем. Кроме того, нержавеющая сталь и никель не обладают необходимой коррозионной стойкостью в хлоридно-гипохлоритных растворах.

Анод изготовлен также из титана марки BT1-0, на поверхность которого нанесено пиролизическим способом покрытие на основе SnO_2 , легированное оксидами платины и палладия ($\text{SnO}_2\text{--Pt--Pd}$). Покрытия с атомным соотношением Pt:Pd 1:1 и 1:2 продемонстрировали лучшую электрокаталитическую активность и селективность по отношению к реакции синтеза гипохлорита натрия (таб. 1). При этом получены максимальные соотношения концентраций гипохлорит/хлорат натрия. Такой катализатор превосходит аналог $\text{SnO}_2\text{--IrO}_2$, хорошо зарекомендовавший себя при электролизе низкоконтентрированных растворов NaCl, не только по электрокаталитической активности и селективности, но и по себестоимости. Электрокаталитические покрытия на основе RuO_2 не рассматривались, вследствие их низкой коррозионной устойчивости при высоких анодных поляризациях в низкоконтентрированных растворах NaCl [8].

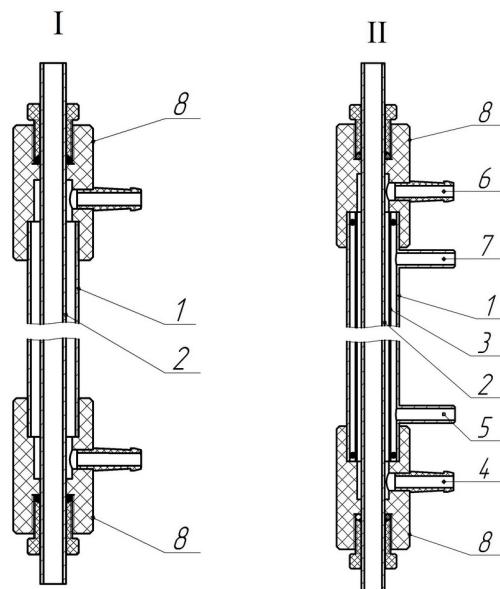
Таблица 1 – Стационарный электролиз.

Катод: Ti (8,8 cm^2); $i_K=30 \text{ mA}/\text{cm}^2$, $i_A=60 \text{ mA}/\text{cm}^2$; $V = 300 \text{ мл}$; $t=40 \text{ мин}$; $T=20^\circ\text{C}$

Анод (4,4 cm^2)	$[\text{NaClO}]$, г/л	BT(NaClO), %	$[\text{NaClO}_3]$, г/л	BT(NaClO_3), %	$[\text{ClO}^-]/[\text{ClO}_3^-]$
Ti–Pt (5 mg/cm^2)	470	56,4	36,3	9,13	13,0
$\text{SnO}_2\text{--PtOx}$	530	63,5	26,2	6,60	20,5
$\text{SnO}_2\text{--Pt--Pd}$ (Pt:Pd=3:2)	767	92,0	5,8	1,46	131,7
$\text{SnO}_2\text{--Pt--Pd}$ (Pt:Pd=1:1)	775	92,9	3,3	0,83	239,2
$\text{SnO}_2\text{--Pt--Pd}$ (Pt:Pd=1:2)	787	94,4	3,7	0,92	223,8
$\text{SnO}_2\text{--IrO}_2$	662	79,3	3,8	0,97	171,8

Конфигурация ячейки.

Для синтеза растворов ГХН была специально сконструирована проточная ячейка коаксиального типа с цилиндрическим анодом (65 см²) и катодом (100 см²). Особенность конструкции ячейки заключается в том, что электроды изготавливаются из титановой (BT1-0) трубы, производимого в Украине сортамента: внешний электрод Ø16х1,0 и внутренний (анод) Ø8х1,0. Для изготовления электродов не требуется выполнение токарных и сварочных работ по титану. Изготовлено также несколько ячеек с установленной цилиндрической керамической диафрагмой (Ø12х0,8) выполненной из диоксида циркония. Для организации циркуляции раствора через катодное пространство во внешний электрод вварены два штуцера (Рис. 1, поз. 5 и 7)



1 – катод; 2 – анод; 3 – диафрагма; 4 – штуцер подачи раствора в анодное пространство; 5 – штуцер подачи раствора в катодное пространство; 6 – выход раствора из анодного пространства; 7 – выход раствора из катодного пространства; 8 – фторопластовые коллекторные головки

Рис. 1 – Разрез проточной ячейки без диафрагмы (I); с керамической диафрагмой (II)

Синтезируемые растворы гипохлорита натрия для медицины и ветеринарии должны иметь pH в диапазоне 7,5–9,0. Однако электролиз в ячейке с мембраной приводит к смещению pH анолита в кислую область вследствие протекания реакции выделения кислорода и реакций образования кислородсодержащих соединений хлора, протекающих с генерацией протона [9].

На катоде протекает основная реакция выделения водорода, а при электролизе без мембраны протекают также реакции восстановления выделяющегося на аноде кислорода, который существует, как в растворенном виде, так и в виде газовой эмульсии, а также реакции восстановления кислородсодержащих форм хлора. Все упомянутые реакции протекают либо с генерацией гидроксид иона, либо с потреблением протона, что приводит к подщелачиванию катодного пространства.

В объеме раствора молекулярный хлор гидролизует с образованием хлорноватистой кислоты, которая диссоциирует с генерацией гипохлорит иона:



Обратимые реакции 1 и 2 обуславливают присутствие в растворе (при данном pH) в определенных соотношениях равновесных форм активного хлора (HClO и ClO⁻).

Электролиз растворов хлорида натрия может быть реализован в электролизерах с разделенным и неразделенным электродным пространством. Оба способа имеют свои достоинства и недостатки. Отсутствие мембраны упрощает и удешевляет конструкцию электролизера, однако при этом происходит потеря гипохлорита натрия из-за его восстановления на катоде [10–11]. Наличие мембраны позволяет получать растворы с более высокой концентрацией активного хлора, однако существенное уменьшение pH в анодном пространстве и, как следствие, образование молекулярного хлора [12] требует применение дорогостоящих ионселективных мембран или принятия других мер по поддержанию pH анолита на уровне 7,5–9,0. К таким мерам относится подщелачивание исходного раствора или дозирование щелочи в анод-

ное пространство. При синтезе низкоконцентрированных растворов гипохлорита натрия (до 1,0-1,5 г/л), поддержание необходимого уровня pH может быть достигнуто как путем смешивания кислого анолита с щелочным католитом, так и путем последовательного направления электролита через анодное пространство в катодное или наоборот.

Наличие в конструкции ячейки диафрагмы создает дополнительные сложности при организации гидравлической схемы электролизера, составленного из одной или нескольких ячеек. При этом возможна как одноконтурная, так и двухконтурная схема реализации потока электролита. Двухконтурная схема требует наличия нескольких насосов, емкости или байпасных кранов для организации смешивания в определенных пропорциях анолита с католитом и получения раствора с заданным уровнем pH [13].

Одноконтурная схема включения проточных электрохимических ячеек заключается в последовательном движении раствора через анодное электродное пространство в катодное или наоборот. При этом гидравлическая схема является предельно простой и требует только одного насоса. Для выбора оптимальной гидравлической схемы рассмотрена работа одной проточной ячейки с диафрагмой (рис. 1, поз. II) при движении электролита в двух направлениях: 1. из катодного в анодное пространство; 2. из анодного в катодное пространство.

Если исходный раствор подается в катодное пространство, то по мере движения вдоль поверхности катода происходит его подщелачивание до pH 12,3–12,5 вследствие протекания реакции выделения водорода. Далее щелочной раствор NaCl подается в анодное пространство, где происходит синтез гипохлорита натрия и одновременное понижение уровня pH до 8,4–8,6 (таб. 2).

Если исходный раствор подается сразу в анодное пространство ячейки, то на выходе из анодной камеры получаем кислый газонаполненный анолит (pH 2,15–2,25), в котором свободный хлор находится в виде молекулярного хлора (35–40 ат.%) и хлорноватистой кислоты (65–60 ат.%). Из анодного пространства анолит направляется в катодное пространство ячейки, где происходит нейтрализация и смещение pH в слабощелочную область (pH 8,5–8,9). Растворенный хлор переходит в хлорноватистую кислоту и гипохлорит по реакциям 1-2. При этом возможна потеря активного хлора и хлората вследствие их восстановления на катоде. Реакции катодного восстановления кислородсодержащих соединений хлора обычно сопровождается потреблением протона [9], что приводит к дополнительному смещению pH получаемого раствора в щелочную область (таб. 3).

Схема движения электролита из катодного в анодное пространство является более рациональной с точки зрения предотвращения частичной потери активного хлора на катоде и получения растворов с более оптимальным уровнем pH 8,3–8,6.

Удаление из ячейки мембраны приводит к лишь незначительному снижению выхода гипохлорита натрия (на 1-2 %) и незначительному росту pH раствора. Однако положительным эффектом является снижение напряжения на ячейке, что улучшает энергоэффективность синтеза ГХН, и уменьшение содержания хлората в конечном растворе (таб. 4).

Таким образом, с точки зрения сокращения энергопотерь, упрощения конструкции ячейки и уменьшения содержания хлоратов, для синтеза низкоконцентрированных растворов гипохлорита натрия использование ячейки с разделенным электродным пространством не является целесообразным.

Таблица 2 – Одна ячейка с диафрагмой. Поток раствора (9 л/ч) направлен из катодного в анодное пространство. Температура исходного раствора (9 г/л NaCl) 20°C

I, A	U _{Яч} , В	pH католита	NaClO, мг/л	ВП(NaClO), %	NaClO ₃ , мг/л	pH
2	4,34	12,28	296	90,5	13	8,81 (8,35)
3	4,94	12,37	440	89,7	17	8,94 (8,45)
4	5,5	12,50	580	88,7	19	8,96 (8,56)

Таблица 3 – Одна ячейка с диафрагмой. Поток раствора (9 л/ч) направлен из анодного в катодное пространство. Температура исходного раствора (9 г/л NaCl) 20°C

I, A	U _{Яч} , В	pH анолита	NaClO, мг/л	ВП(NaClO), %	NaClO ₃ , мг/л	pH
2	4,31	2,25	285	87,1	12	8,95 (8,5)
3	4,95	2,20	415	84,6	15	9,10 (8,7)
4	5,5	2,15	547	83,6	18	9,27 (8,9)

Таблица 4 – Одна ячейка без диафрагмы. Объемная скорость подачи раствора 9 л/ч. Температура исходного раствора (9 г/л NaCl) 20°C

I, A	УЯч, В	NaClO, мг/л	ВП (NaClO), %	NaClO ₃ , мг/л	pH
2	3,9	291	89,0	7	8,91 (8,4)
3	4,26	432	88,1	9	9,18 (8,5)
4	4,6	570	87,1	10	9,27 (8,6)

Для подтверждения сделанного заключения собран электролизер из двух последовательно соединенных ячеек с диафрагмой и без нее (рис. 2). Для максимальной корректности эксперимента сначала электролизер составили из двух ячеек с разделенным электродным пространством, а затем из этих ячеек извлекли диафрагму и заглушили штуцера на катоде. Раствор подавался с помощью перистальтического насоса с объемной скоростью 9 л/ч. Анодная плотность тока составляла 60 мА/см² при силе тока на электролизере 4 А.

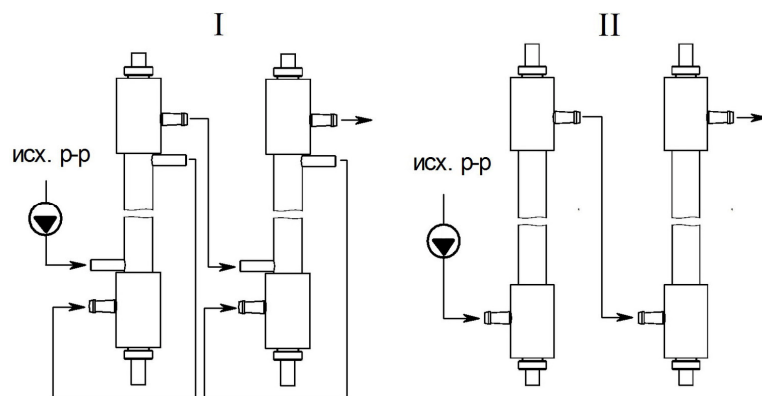


Рис. 2 - Гидравлическая схема включения ячеек с диафрагмой (I) и без диафрагмы (II). Температура исходного раствора (9 г/л NaCl) 20°C

Оба способа реализации процесса электролиза продемонстрировали близкие выходы гипохлорита натрия и pH получаемых растворов (таб. 5). Однако общее напряжение на ячейках и, как следствие, энергозатраты на получение 1 кг NaClO в присутствии диафрагмы практически на 30% выше, чем в случае применения ячеек без разделенного электродного пространства. В электролизере без диафрагмы напряжение на второй ячейке растет не существенно (на 0,1 В) за счет увеличения степени газонаполнения межэлектродного пространства.

В случае ячеек с разделенным пространством в мембране происходит дополнительное падение напряжения. Однако на второй последовательно соединенной ячейке наблюдается еще более существенный рост напряжения, чем на первой. Это связано с тем, что диафрагма уменьшает эффективный межэлектродный зазор, что приводит к увеличению степени газонаполнения электродных пространств и, как следствие, к дополнительному росту напряжения на ячейке. При этом происходит дополнительный разогрев электролита. Повышение температуры приводит к некоторому увеличению выхода хлората натрия. При использовании трех последовательно соединенных ячеек для электролизера с диафрагмой энергозатраты на получение ГХН увеличиваются еще существеннее: 5,87 кВт·ч/кг и 4,38 кВт·ч/кг для электролизера, составленного из ячеек с диафрагмой и без диафрагмы соответственно.

Таблица 5 – Основные параметры электролизера, составленного из двух последовательно соединенных ячеек и характеристики получаемого раствора ГХН при силе тока 4 А. Объемная скорости подачи исходного раствора 9 л/ч. Температура исходного раствора 20°C

Тип ячеек	Ток, А	УЯч1, В	УЯч2, В	U _Σ , В	NaClO, мг/л	NaClO ₃ , мг/л	pH	T, °C	Энергозатраты на синтез 1 кг NaClO, кВт·ч/кг
с диафрагмой	4	5,5	6,4	11,9	1096	20	8,6	23,3	4,83
без диафрагмы	4	4,6	4,7	9,3	1090	12	8,7	22,1	3,79

Автоматизация синтеза растворов ГХН

Все рассмотренные подходы и решения реализованы в электрохимическом реакторе синтеза высокочистых растворов гипохлорита натрия, который выполнен в виде отдельного автономного устройства. Устройство оборудовано надежным силовым источником питания, модулем подачи исходного раствора

с заданной объемной скоростью и системой автоматизированного контроля и управления на базе микроконтроллера PIC16F876A компании Microchip-Technology. Разработанная программа, которую реализует контроллер, обеспечивает жесткое соблюдение норм технологического регламента работы электролизера, что обеспечивает получение растворов гипохлорита натрия высокой чистоты и заданного состава.

Электролизеры могут работать в параллельной схеме включения и управляться удаленно с операторской ЭВМ. Разработанная программа для ЭВМ позволяет осуществлять управление как группой, так и отдельной установкой, вести контроль и регистрацию всех параметров синтеза. Концепция организации производства по модульному принципу позволяет наладить получение растворов гипохлорита натрия с заданной производительностью, а наличие нескольких одновременно работающих электролизеров существенно повышает надежность производственного цикла.

Выводы

Разработана энергоэффективная технология получения высокочистых растворов натрия гипохлорита основным элементом, которой является сконструированный электрохимический реактор с последовательно соединенными проточными электрохимическими ячейками коаксиального типа с неразделенным электродным пространством. Материалом катода является титан марки BT1-0, а анодом – титан с электрокаталитическим покрытием на базе SnO₂, модифицированного оксидами платины и палладия. Электролизер снабжен системой автоматизированного контроля и управления. Подача электролита осуществляется с постоянной скоростью при помощи перистальтического насоса. При токовой нагрузке 3 А и использовании двух проточных ячеек одна установка позволяет получить 9 л/ч раствора, содержащего 800 мг/л NaClO и менее 10 мг/л NaClO₃ (рН=8,6). Энергозатраты при этом составляют 3,6 кВт·ч на 1 кг NaClO или 2,9 кВт·ч на 1000 л раствора.

Литература

1. Арчаков А.И., Карузина И.И. Окисление чужеродных соединений и проблемы токсикологии // Вестник АМН СССР. – 1988. – № 1. – С.14-28.
2. Сергиенко В.И. Применение натрия гипохлорита, полученного электрохимически в качестве антимикробного и ранозаживляющего средства // Эфферентная терапия. – 1996. – № 4. – С.28-31.
3. Гостищев, В.К., Федоровский Н.М. Непрямая электрохимическая детоксикация в комплексном лечении гнойных заболеваний в хирургии // Хирургия. – 1994. – № 4. – С.48-50.
4. Пат. 2110999 РФ, МПК А61К33/14, С25В1/14. Способ и устройство для получения высокочистых растворов гипохлорита натрия медицинского назначения / В.А. Гринберг, А.М. Скундин, Ю.Б. Хохряков; заявитель и патентообладатель ООО "МЕДЭК". – № 97102640/14; заявл. 21.02.97; опубл. 20.05.98, Бюл. №14.
5. Величенко А.Б., Гиренко Д.В., Лукьяненко Т.В. Растворы гипохлорита натрия для медицины и ветеринарии // Вопр. химии и химической технологии. – 2006. – № 6. – С.160 – 164.
6. Zerbin I., Ceretti E., Villarini M. Evaluation of chlorite and chlorate genotoxicity using plant bioassays and in vitro DNA damage tests // Water Research. – 2008. – № 42. – P.4075 – 4082.
7. 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.
8. Cornell, Ann, Bo Ha. Ruthenium Based DSA in Chlorate Electrolysis – Critical Anode Potential and Reaction Kinetics. – 2003. – Vol.48. – P.473-481.
9. Гиренко Д.В., Пилецкая А.А., Величенко А.Б. Электролиз низкоконтентрированных растворов хлорида натрия в электролизере с неразделенным электродным пространством. Влияние концентрации NaCl // Вопр. химии и хим. технологии. – 2013. – № 3. – С.199-204.
10. Production of sodium hypochlorite in an electrolyser equipped with a ceramic membrane / Bashtan S.Yu., Goncharuk V.V., Chebotareva R.D., Belyakov V.N., Linkov V.M. // Desalination. – 1999. – Vol.126. – P.77-82.
11. Krstajic N., Nakic V., Spasojevic M. Hypochlorite production II. Direct electrolysis in a cell divided by an anionic membrane // J. of Applied Electrochemistry. – 1991. – Vol.21. – № 7. – P.637-641.
12. Гиренко Д.В., Пилецкая А.А., Величенко А.Б. Электролиз низкоконтентрированных растворов хлорида натрия в электролизере с разделенным электродным пространством // Вопр. химии и хим. технологии. – 2013. – № 2. – С.121-127.
13. Пат. 2148027 РФ, МПК 7 С 02 F 1/46, 1/467. Способ получения дезинфицирующего раствора нейтрального анолита АНД / Бахир В.М., Задорожний Ю.Г., Паничева С.А. (РФ). – № 99102027/12; Заявлено 01.02.99; Опубл. 27.04.2000, Бюл. №12.