

541
4 49

ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ

УДК 541.135:541.138.2

ЧЕРНИК АЛЕКСАНДР АЛЕКСАНДРОВИЧ

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ОЗОНА НА АНОДАХ ИЗ
ДИОКСИДА СВИНЦА В РАСТВОРАХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ**

02.00.04 - физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Минск 2001

Работа выполнена на кафедре химии, технологии электрохимических производств и материалов электронной техники
Белорусского государственного технологического университета

Научный руководитель

кандидат химических наук,
профессор Жарский И.М.

Официальные оппоненты:

доктор химических наук,
профессор Башкиров Л.А.;

доктор химических наук,
профессор Кулак А.И.

Оппонирующая организация

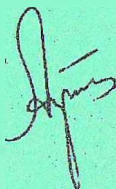
Российский
химико-технологический
университет им. Д.И.Менделеева

Защита состоится «__» июня 2001 г. в __ часов на заседании специализированного совета Д 01 20 01 при Институте общей и неорганической химии НАНБ 220072, Минск, ул.Сурганова, 9.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института общей и неорганической химии НАНБ

Автореферат разослан «__» мая 2001 года.

Ученый секретарь
специализированного
совета по защите
диссертаций,



доктор химических наук, профессор
Александрович Х.М.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы диссертации. Одним из перспективных направлений получения многих промышленно важных продуктов служит использование в качестве окислителя озона. Он является более сильным окислителем, чем соли хромовых кислот, перманганат. Озон также оказался исключительно хорошим средством для обеззараживания воды как альтернатива хлору и эффективно используется для очистки промышленных сточных вод от неорганических и органических загрязнений и разрушения токсических примесей. Особенно важное значение, как экологически чистый окислитель, озон имеет для Республики Беларусь в связи с отсутствием в республике производств распространенных окислителей. В настоящее время озон с концентрацией 1-2 % получают газоразрядным способом в промышленных установках при использовании воздуха. Однако наиболее эффективно озон проявляет свои окислительные свойства при более высоких концентрациях. Электрохимический метод позволяет получать озон с концентрацией более 10%. Это в 5-10 раз выше по сравнению с тем, что получают общепринятым газоразрядным способом. Организация автономных электрохимических озонирующих установок различной производительности, позволит отказаться от весьма сложного электротехнического оборудования необходимого при производстве озона газоразрядным способом.

Озон с концентрацией 10-15% электрохимическим способом можно получать при использовании в качестве электродов металлов платиновой группы при низких температурах, а также оксидов некоторых металлов, в частности диоксида свинца. Поскольку диоксид свинца проявляет в образовании озона примерно равную с платиной эффективность, но при более высоких температурах, представляет интерес дальнейшее изучение особенностей протекания анодного процесса выделения озона на этом электроде. В настоящее время этот процесс достаточно интенсивно изучается. Однако, несмотря на множество исследований в этой области, имеющиеся данные не позволяют выявить общие закономерности протекания процесса образования озона. Отсутствуют данные о влиянии потенциала электрода на эффективность образования озона. Несмотря на то, что о положительном влиянии добавок фторид-ионов на выход по току озона известно достаточно давно, количественные данные о том, как влияет присутствие в растворе анионов F^- на кинетику образования O_3 при различных анодных потенциалах, отсутствуют.

Кроме того, закономерности влияния предварительной поляризации PbO_2 -электродов на скорость и селективность анодного процесса в различных условиях представляют интерес не только в связи с синтезом на них озона. Такие электроды могут использоваться в процессах электрохимического окисления фенолов, окисления Cr^{3+} до $Cr_2O_7^{2-}$ в процессе электрохимического хромирования, а также как катализаторы ряда электрохимических синтезов.

230ар

Таким образом, изучение такого сложного процесса, как анодное образование озона, представляет как самостоятельную фундаментальную задачу, так и перспективную прикладную проблему.

Связь работы с крупными научными программами, темами. Данная работа выполнялась в Белорусском государственном технологическом университете на кафедре химии, технологии электрохимических производств и материалов электронной техники в рамках Республиканской научной программы «Химические проблемы экологии, химической безопасности, энергосбережения и рационального использования материалов и сырья» (ГБ 94-026, № госрегистрации 19994793).

Цель и задачи исследования. Целью настоящего исследования является установление закономерностей протекания анодного процесса синтеза озона на аноде из диоксида свинца в растворах серной, хлорной и фосфорной кислот, влияния анионов F⁻ на выход по току озона, обоснование механизма процесса образования озона в зависимости от потенциала анода.

Основные задачи заключались в следующем:

- изучить кинетику суммарного анодного процесса и процесса выделения озона в растворах серной, хлорной и фосфорной кислот;
- получить количественные показатели электрохимического образования озона на электродах из PbO₂, Pt и анодной композиции на основе SnO₂ до 3.0 В;
- исследовать селективность электродов из диоксида свинца в зависимости от условий предварительной обработки их поверхности и присутствия в рабочем электролите добавок анионов F⁻;
- получить данные по коррозионной устойчивости исследуемых электродов в условиях интенсивного образования озона;
- обосновать схему процесса электрохимического образования озона в растворах серной, хлорной и фосфорной кислот на аноде из диоксида свинца в области потенциалов до 3 В.

Научная новизна и значимость результатов. Впервые показано, что характер поляризации анода β-PbO₂ и влияние добавок в электролит F⁻-иона на анодный процесс зависят от состояния и проведения предварительной поляризации электрода. Протекание процесса электрохимического образования озона в ряде электролитов, например в растворах HClO₄, H₂SO₄, HBF₄ и K₂HPO₄ + KN₂PO₄, подчиняется общим закономерностям. В частности, во всех изученных электролитах в области потенциалов 2-3.2 В наблюдаются два максимума выхода по току¹ озона. Эти максимумы в первую очередь связаны с участием различных хемосорбированных частиц в процессе синтеза озона. Сделано предположение, что в области потенциалов первого максимума ВТ (2.4-2.6 В) образование озона на диоксиде свинца протекает через разряд молекул воды, с участием адсорбированных радикалов •О и •ОН. В области потенциалов второго

¹ Здесь и далее выход по току обозначается ВТ.

максимума ВТ озона (2.8-3 В) в образовании последнего принимают участие и адсорбированные анионные радикалы, например, для H_2SO_4 - $\bullet\text{HSO}_4$ и $\bullet\text{SO}_4$.

Установлено, что присутствие фторид - иона в растворе промотирует скорость образования озона только в области потенциалов второго максимума ВТ озона и не влияет на эффективность образования озона при потенциалах первого максимума. Промотирующее действие ионов F^- на скорость и интенсивность образования озона наблюдается только при концентрации последнего не более 0.04 моль/л.

Установлено, что в условиях анодного выделения озона в начальный период времени наименьшая скорость коррозии диоксида свинца наблюдается в растворе хлорной кислоты ввиду частичного осаждения на аноде растворимых продуктов коррозии.

Практическая значимость. В работе впервые оптимизированы условия анодного процесса электрохимического синтеза озона на аноде из диоксида свинца с целью получения максимального и стабильного во времени выхода по току озона при температурах выше 10°C . Отработанные методики получения озона на диоксиде свинца являются исходными при проектировании озонаторных модулей с концентрацией получаемого озона более 11 масс.%. Простота аппаратного оформления, отсутствие благородных металлов, достаточно высокая концентрация получаемого озона дают стимул широкого использования таких модулей в промышленности, в том числе в локальных схемах водоочистки, а также медицинской практике для дезинфекции и озонотерапии.

Представленные результаты являются базовыми данными для технологических разработок, направленных на интенсификацию и разработку различных процессов органического и неорганического электросинтеза при высоких анодных потенциалах.

Основные положения диссертации, выносимые на защиту:

- обнаруженные особенности электрохимического поведения PbO_2 -анодов в процессах выделения кислорода и озона, обусловленные влиянием предварительной поляризации электродов;
- закономерности протекания анодного процесса синтеза озона при различных потенциалах электрода, обусловленные участием различных поверхностных соединений в образовании O_3 ;
- характер влияния фторид-ионов на кинетику и селективность процесса выделения озона, обусловленный различным поверхностным взаимодействием анионов электролита с электродом;
- схемы процесса анодного образования озона, учитывающие различное участие поверхностно адсорбированных соединений в зависимости от потенциала электрода;
- предложенные подходы к интенсификации анодного синтеза озона на PbO_2 .

Личный вклад соискателя. Личный вклад автора заключается в анализе литературных данных по теме диссертации, выполнении эксперимента, прове-

дении расчетов, обсуждении и анализе полученных результатов и формулировании итогов работы.

Апробация работы и публикации. Результаты диссертационной работы докладывались на Международной научной конференции «Проблемы промышленной экологии и комплексная утилизация отходов производства» (3-4 октября 1995, Витебск), Международной конференции «Химия-96» (14-17 мая 1996, Минск), II Научно-технической конференции «Ресурсосберегающие и экологически чистые технологии» (8-9 октября 1996, Гродно.), The 11th International Congress on Catalysis, (Baltimore, Maryland, USA, June 30 – July 5, 1996), Международном Симпозиуме молодых ученых «Техника и технология экологически чистых химических производств» (Москва, 1996), Международной научно-технической конференции «Разработка импортозамещающих технологий и материалов в химико-лесном комплексе» (27-28 октября 1997, Минск), Международной научно-технической конференции «Ресурсо и энергосберегающие технологии в химической и нефтехимической промышленности» (27-28 октября 1998, Минск), Международной научно-технической конференции «Разработка импортозамещающих технологий и материалов в химической промышленности» (20-22 октября 1999, Минск), на ежегодных научно-технических конференциях БГТУ (Минск, 1994, 1995, 1996, 1997, 1998, 1999, 2000), 16 Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (1998, С.Петербург). По материалам диссертации опубликовано тринадцать печатных работ.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, общей характеристики работы, четырех глав с краткими выводами по каждой главе, заключения, списка использованных литературных источников. Общий объем диссертации составляет 177 страниц, в том числе: 40 рисунков, 4 таблицы. Список использованных источников включает 198 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дана оценка современному состоянию проблемы электрохимического синтеза озона и обоснована целесообразность проведения дальнейших исследований этого высокоэнергетического процесса на электродах не содержащих благородных металлов.

Глава 1. Проведен анализ литературных данных по основным направлениям исследований в области получения озона высокой концентрации. Рассмотрены требования, предъявляемые к электродам, электролитам. Рассмотрены данные о кинетике и механизмах процесса образования озона в растворах неорганических кислот и солей на различных электродах. На основе анализа представленных сведений сформулированы задачи предпринимаемых исследований.

Глава 2. Охарактеризованы объекты исследований и изложена методика приготовления образцов. Описаны методы получения экспериментальных данных, среди которых поляризационные потенциостатические и потенциодинамические, коррозионные измерения электродов, химический анализ, рентгенофазовый анализ, сканирующая электронная микроскопия.

Глава 3. Представлены результаты исследования кинетики анодного процесса на диоксиде свинца при потенциалах выделения озона при электролизе растворов серной, хлорной, фосфорной и некоторых других неорганических кислот. Показано влияние предварительной поляризации электродов из диоксида свинца в различных электролитах и присутствия в растворе анионов фтора на скорости суммарного анодного процесса и процесса образования озона.

Поляризационные измерения показали, что на кинетику анодного процесса влияет как вид электролита, так и характер поверхности электрода. На рис. 1 представлены потенциодинамические кривые на свежесозданном электроде β - PbO_2 /графит и на этом же электроде после предварительной поляризации. Заметное выделение кислорода во всех электролитах наблюдается при потенциалах положительнее 1,8 В, что указывает на большое перенапряжение анодного процесса.

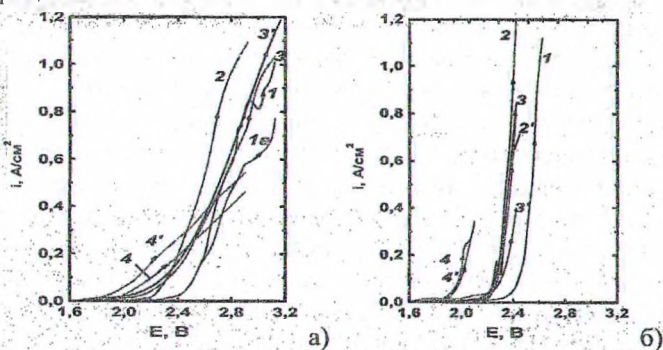


Рис. 1. Потенциодинамические i - E -кривые на свежесозданном β - PbO_2 (а) и на этом же электроде после анодной поляризации (б) в растворах: 1 - 7,6 М HBF_4 - первый ход, 1а - воспроизводимый ход; 2 - 2 М HClO_4 ; 3 - 2 М H_2SO_4 ; 4 - 1,5 М KH_2PO_4 + 3 М K_2HPO_4 ; (') - добавка 2 г/л KF к соответствующим растворам

Из рис. 1б следует, что после циклирования в течение часа при постоянстве потенциала начала газовыделения происходит активация анодных процессов с уменьшением поляризации и тафелевского наклона поляризационных кривых. Это свидетельствует об изменении механизмов выделения кислорода и озона. Уменьшение тафелевских наклонов обусловлено изменением химического состава электрода и состояния поверхности, в том числе за счет увеличения содержания кислорода в диоксиде свинца.

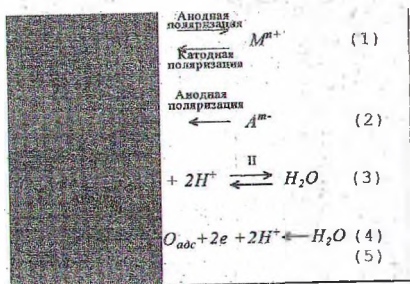


Рис.2. Схема перехода заряженных частиц через фазовую границу раздела оксид/раствор электролита

Вышеуказанные явления можно объяснить схемой переноса зарядов на межфазной границе раздела оксид/электролит (рис.2). На этой границе протекают следующие процессы: реакция выхода ионов металла решетки оксида в раствор (1); реакция адсорбции анионов электролита с переносом заряда или всдвигание ионов в кристаллическую решетку оксида (2); сложная реакция выхода кислорода оксида в раствор, в общем виде представляемая как (3). При анодных потенциалах на поверхности оксида протекают процессы (1)-(5). Известно, что первоначально (10^{-8} - 10^{-6} с) происходит зарядение двойного электрического слоя, а затем, согласно схеме (рис.2) становится возможным протекание реакций адсорбции анионов электролита (2) и кислорода (4). Адсорбированный кислород затем частично диффундирует в поверхностный слой оксида (5). Обогащение оксида кислородом приводит к росту его химического потенциала и увеличению равновесного потенциала в соответствии с приложенным потенциалом от внешнего источника. При высоких анодных потенциалах оксид приобретает равновесный потенциал ≥ 2.42 В (по данным литературы), свойственный реакции (4). В этом случае кристаллическая решетка оксида является матрицей и стабилизатором кислорода, который обладает высокой свободной энергией. Таким образом, при поляризации в потенциостатическом режиме ток в системе будет падать во времени из-за постепенного (по мере накопления кислорода в оксиде) увеличения равновесного потенциала, т.е. снижения перенапряжения реакции разряда кислорода. При этом уменьшается скачок потенциала в слое Гельмгольца. Это в свою очередь должно привести к торможению реакции выделения озона и уменьшению его выходов по току, что подтверждается данными исследований.

Вышеизложенные объяснения об изменении химического состава поверхности электрода подтверждены данными рентгенофазового анализа.

Показано, что влияние F^- -иона на анодный процесс зависит от состояния поверхности и состава электрода. Так, на свежесаженном PbO_2 наличие анионов F^- в растворе приводит к уменьшению поляризации при мало изменяющемся коэффициенте b уравнения Тафеля. Фторид-ион в данном случае выступает как промотор анодного процесса. В то же время на поляризованных электродах присутствие фторид анионов увеличивает поляризацию (рис.1 а,б), что также подтверждается данными и других исследователей. Действие фто-

рид-ионов также является функцией потенциала анода. Так, в области потенциалов 2.5-2.82 В присутствие в растворе серной кислоты ионов фтора промотирует анодный процесс, тогда как при более положительных потенциалах - ингибирует его. Введение фторид анионов в раствор HClO_4 замедляет анодный процесс в области потенциалов до 3.1 В.

Ингибирующее действие фторид-иона на кинетику анодного выделения кислорода можно объяснить следующим образом. Продукты окисления F-аниона адсорбируются на электроде, заполняя часть поверхности, и изменяют энергию связи хемосорбированного кислорода. При этом происходит замедление скорости разряда молекул воды за счет конкуренции этого процесса с процессом адсорбции фторид-аниона и увеличение перенапряжения выделения кислорода. Последний факт положительно влияет на процесс образования озона.

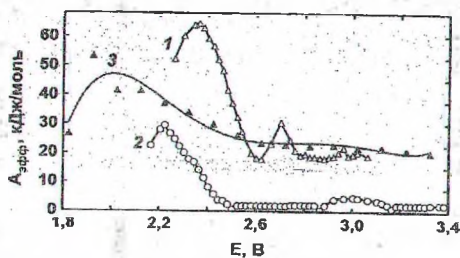


Рис.3. Изменение эффективной энергии активации суммарного анодного процесса в зависимости от потенциала анода в 2М H_2SO_4 (1), 2М HClO_4 (2), 2М H_3PO_4 (3)

По данным поляризационных измерений в интервале температур 10-45°C были рассчитаны значения эффективной энергии активации при потенциалах анода 2-3 В в растворах серной, хлорной, фосфорной кислот (рис.3). Как следует из рис.3 в области потенциалов отрицательнее 2.5-2.6 В процесс во всех кислотах протекает в кинетической области с постепенным переходом в диффузионную. Наличие максимумов для растворов H_2SO_4 и HClO_4 при потенциалах ~2.36 и ~2.7 В может быть связано с протеканием электродных процессов при участии различных промежуточных соединений.

Установлено, что эффективность образования озона является функцией не только вида электрода и приложенного потенциала, но также и вида электролита. При электролизе в гальваностатическом режиме зависимости ВТ_i в растворах серной, хлорной и фосфорной кислот имеют экстремальный характер при плотностях тока 0.2-0.4 А/см² с последующим выходом на плато. Максимальные выходы по току для серной, хлорной и фосфорной кислот с концентрацией 2 моль/л составили соответственно 5.26, 7.78 и 13.32 %. Экстремальный вид зависимости обусловлен конкурирующей адсорбцией на аноде кислородсвязанного кислорода на поверхности и адсорбцией анионов. Уменьшение выхода по току озона с увеличением токовой нагрузки обусловлено увеличением количества адсорбированных на поверхности анода анионов, которые ингибируют процесс образования озона. Различия в выходах озона по току в рас-

творях серной, хлорной и фосфорной кислот связаны с различной поверхностной активностью анионов ClO_4^- , HSO_4^- , PO_4^{3-} и H_2PO_4^- . HSO_4^- -анионы лучше адсорбируются на диоксиде свинца, чем анионы ClO_4^- и H_2PO_4^- . Если предположить, что в данных условиях образование озона протекает без участия анионов кислоты, то адсорбция последних приведет к уменьшению количества и энергии связи адсорбированных кислородсодержащих частиц. При увеличении количества адсорбированных анионов на поверхности выход озона будет уменьшаться.

Как известно, образование кислорода на аноде термодинамически более выгодно, чем образование озона. Поэтому получение озона с достаточно высоким выходом по току возможно в результате более высокого или сравнимого перенапряжения выделения кислорода по сравнению с перенапряжением выделения озона. Сравнительные данные активности некоторых анодных материалов, обладающих высоким перенапряжением выделения кислорода, представлены на рис. 4. Как следует из рисунка выход по току озона на Pt и SnO_2 (допированный 7% сурьмы) гораздо ниже, чем на PbO_2 . При этом ВТ на платине составляет максимально 30% от выхода по току озона на PbO_2 и уменьшается с увеличением токовой нагрузки.

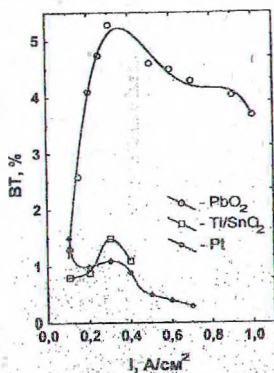


Рис. 4. Влияние токовой нагрузки на выход по току озона в 2М H_2SO_4 при $t^\circ=10^\circ\text{C}$ на PbO_2 (1); SnO_2 (2); Pt (3). Температура 10°C

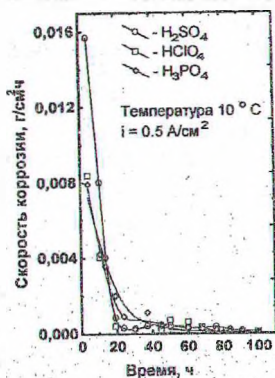


Рис. 5. Изменение скорости коррозии диоксида свинца в 2М растворах H_2SO_4 (1), HClO_4 (2) и H_3PO_4 (3) при температуре 10°C и плотности тока $0,5 \text{ А/см}^2$

Проведенные исследования коррозионной устойчивости PbO_2 при токовой нагрузке $0,5 \text{ А/см}^2$ в исследованных растворах кислот (рис. 5) показали, что во всех случаях скорость коррозии резко снижалась в первые 20 часов электролиза, а спустя 100 часов потери в массе во всех электролитах становится трудно зафиксировать на весах чувствительностью 10^{-5} г. Меньшая скорость коррозии в HClO_4 связана с частичным осаждением на аноде растворимых продуктов

коррозии, что подтверждается данными электронной микроскопии и химического анализа.

Глава 4 посвящена электрохимическим исследованиям закономерности протекания процесса синтеза озона в различных растворах кислот и выявлению общей схемы его образования в зависимости от потенциала анода.

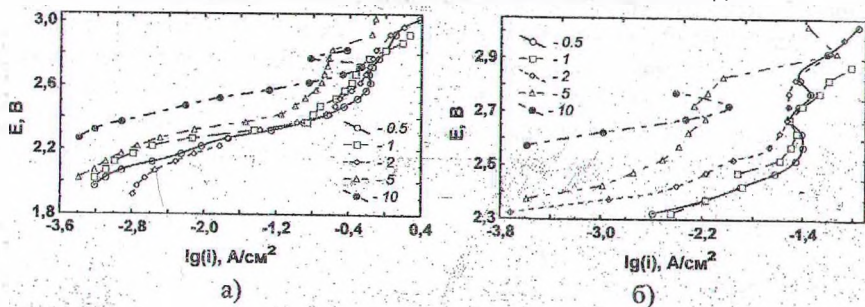


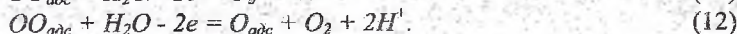
Рис.6. Потенциостатические поляризационные кривые суммарного процесса (а) и процесса выделения озона (б) на PbO_2 - аноде в растворе серной кислоты при различных концентрациях, моль/л

Установлено, что кинетика как суммарного процесса, так и процесса образования озона на диоксиде свинца сложным образом зависит от потенциала анода, определяющего природу и свойства реакционноспособных частиц, с участием которых идут процессы электрохимического синтеза. Так, во всех изученных электролитах (H_2SO_4 , $HClO_4$, H_3PO_4 , $H_2Cr_2O_7$, Na_2SiF_6) наблюдалась сложная зависимость скорости процесса от потенциала, а каждому участку поляризационной кривой отвечает преимущественное протекание той или иной электродной реакции. Так, на рис. 6 представлены поляризационные кривые для суммарного и парциального процесса выделения озона на PbO_2 в растворах серной кислоты.

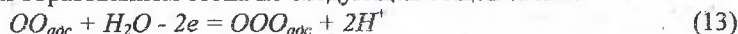
Как следует из рисунка, увеличение концентрации H_2SO_4 при потенциалах отрицательнее 2.5 В приводит к торможению скорости суммарного процесса (рис. 6а) и уменьшению скорости образования озона (рис. 6б). Также наблюдается уменьшение выхода по току озона, а в 10 М H_2SO_4 озон еще не образуется (рис. 7). Такое уменьшение в выходе по току озона и торможение общей скорости процесса образования озона можно объяснить следующим образом.

В настоящее время достаточно точно установлено, что образование кислорода протекает с участием адсорбированных радикалов $\bullet OH$, которые образуются при разряде воды. Причем, реакция образования этих радикалов является лимитирующей. Образование же на аноде такого сложного соединения, как озон, - это одна из стадий последовательного процесса, который следует за образованием на поверхности более простых промежуточных соединений, например пероксидных радикалов $\bullet OO$, в образовании которых могут принимать участие радикалы $\bullet OH$ и $\bullet O$. На поверхности анода происходит конкурирую-

ция адсорбция этих кислородсодержащих соединений с одной стороны и анионов и радикалов $\bullet\text{HSO}_4$ с другой. При увеличении концентрации серной кислоты, происходит увеличение количества серосодержащих частиц на поверхности. Это приводит к частичному вытеснению кислородсодержащих соединений с поверхности и, как следствие, уменьшению выхода по току озона. Таким образом, на основании полученных данных и развитых в работах Веселовского представлений об участии промежуточных радикалов в анодных процессах можно утверждать, что озон в этой области потенциалов образуется через разряд воды и адсорбированных кислородсодержащих частиц. Схему образования озона в области потенциалов 2.3-2.6 В можно представить следующим образом:



Кроме того, на поверхности анода возможно образование адсорбированных озонид-радикалов. Десорбция их с поверхности электрода может сопровождаться образованием озона по следующей общей схеме:



Появление на поляризационных кривых области пассивации при потенциалах 2.5-2.8 В может быть обусловлена образованием на поверхности анода, наряду с адсорбированными радикалами $\bullet\text{HSO}_4$, $\bullet\text{OO}$, $\bullet\text{O}$, $\bullet\text{OH}$ новых частиц — радикалов $\text{SO}_4\bullet$. Адсорбируясь на окисленной поверхности анода сульфат-радикалы, по всей видимости, постепенно исключаются из реакции более активные центры $\bullet\text{HSO}_4$ вследствие образования более прочно связанного поверхностного соединения с двумя активными атомами кислорода - радикала $\text{SO}_4\bullet$. Поэтому требуется большая энергия участия в электродных реакциях таких адсорбированных частиц $\text{SO}_4\bullet$.

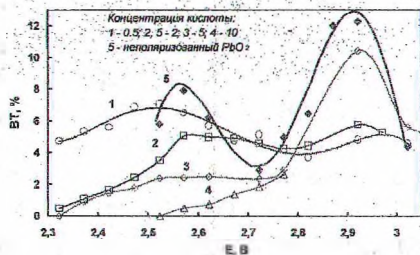
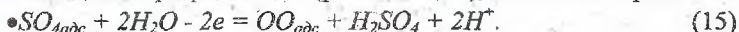


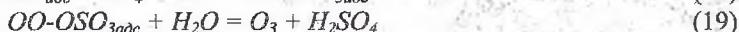
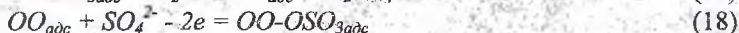
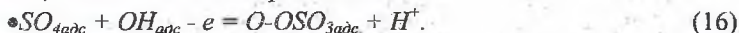
Рис.7. Зависимость ВТ озона от потенциала анода в растворах серной кислоты при 10°C на PbO_2 -аноде

Так, при потенциалах положительнее 2.8 В на всех парциальных поляризационных кривых наблюдается активация анодного процесса. ВТ озона возрастает, что характеризуется появлением второго максимума (рис.7). Кроме того, выход по току увеличивается с увеличением концентрации серной кислоты.

Это связано с тем, что в образовании озона принимают участие и продукты разряда анионов, хемосорбированные на поверхности. Пероксидные группы [—OO—] на этом участке поляризационной кривой могут образовываться не только вследствие разряда воды (реакции 8,10), но также по реакции:



Кроме того, радикалы $\bullet HSO_4$, $SO_4\bullet$ могут являться поставщиками третьего атома кислорода в адсорбированный радикал $\bullet OO$ с образованием озонид-радикала, а затем — озона по реакциям



В пользу высказанного свидетельствует ряд экспериментальных данных.

Во первых, как видно из рис.7 при потенциале первого максимума в растворе серной кислоты выход по току озона возрастает с уменьшением концентрации серной кислоты, а максимум ВТ сдвигается в сторону менее положительных потенциалов. Кроме того, в области потенциалов второго максимума эффективность образования озона резко возрастает с увеличением концентрации H_2SO_4 в растворе. Повышение объемной концентрации анионов приводит к возрастанию их содержания на поверхности. Таким образом, при участии анионов кислоты в образовании озона, увеличение ВТ озона является результатом возрастания поверхностной концентрации анионов.

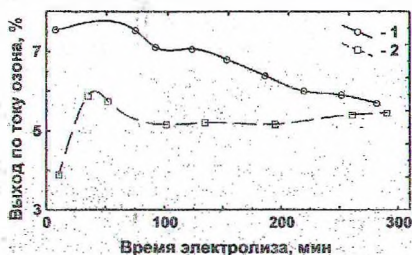


Рис.8. Временная зависимость ВТ озона при электролизе 0.5 М H_2SO_4 при $10^\circ C$ на PbO_2 -аноде при потенциалах 1-го и 2-го максимумов: 1 - 2.47В; 2 - 2.77 В

Во вторых, как следует из рис.8, выход по току озона в области потенциалов 2-го максимума не зависит от времени электролиза, тогда как в области потенциалов первого максимума уменьшается во времени. При участии адсорбированных кислорода и воды в процессе образования озона с течением времени происходит упрочнение связи адсорбированных частиц с поверхностью. Увеличение их энергии связи приводит к распаду активных интермедиатов с образованием кислорода. Как следствие - разрушение активного кислорода, «ответственного» за образование озона и уменьшение его выхода по току.

В области потенциалов второго максимума в выходе по току, где в процессе образования озона участвуют адсорбированные радикалы $\bullet SO_4$, зависимость ВТ(O_3) от времени должна быть стабильна и не зависеть от времени как следует из рис.8.

Помимо того, что радикалы $\bullet\text{SO}_4$ и $\bullet\text{HSO}_4$ являются источниками дополнительного количества атомарного кислорода, они, вероятно, могут оказывать стабилизирующее действие на высшие кислородные соединения пероксидного типа, тормозя реакцию их разрушения



тем самым увеличивая эффективность образования O_3 .

На направленность общего анодного процесса на аноде из диоксида свинца при потенциалах от 2 до 3.2 В в значительной степени влияет предварительная обработка поверхности диоксида свинца. Возможность окислительных процессов на аноде обусловлена наличием на его поверхности кислородных слоев. Энергия адсорбции, а следовательно и реакционная способность разряжающихся анионов находятся в прямой зависимости от свойств и характера поверхности анода. Сравнивая зависимости ВТ от потенциала на неполяризованном электроде (рис. 7, кривая 5) и на этом же электроде после предварительной поляризации (рис. 7, кривая 2) видно, что выход по току озона в первом случае выше при потенциалах первого максимума в 1.5 и при потенциалах второго в 2.5 раза выше, чем во втором. По всей видимости, большее количество дефектных участков анода позволяет, увеличить количество кислородсодержащих частиц при потенциалах первого максимума эффективности образования озона и продуктов разряда анионов при потенциалах второго максимума.

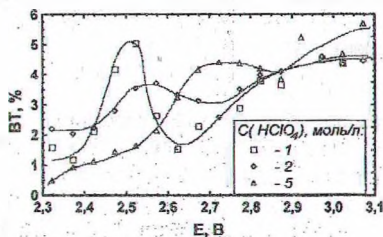


Рис.9. Зависимость ВТ озона от потенциала анода в растворах хлорной кислоты при 10°C на PbO_2 -аноде

Для HClO_4 также характерно участие различных кислородных частиц и анионов кислоты в образовании озона при различных потенциалах (рис.9). На кривых ВТ-Е наблюдается две области потенциалов: до 2.6 В и положительнее 2.6 В. Уменьшение выхода по току озона в первой области потенциалов с ростом концентрации хлорной кислоты свидетельствует о том, что озон образуется через разряд молекул воды и адсорбированных кислородсодержащих частиц в соответствии с реакциями (8)–(11). В области потенциалов положительнее 2.6 В в образовании озона могут принимать участие и поверхностные хемосорбированные радикалы $\bullet\text{ClO}_4$. Однако, следует отметить, что вклад этой реакции, по всей видимости, мал, что косвенно подтверждается незначительным отличием ВТ озона в растворах хлорной кислоты при потенциалах второго максимума.

Влияние присутствия F^- -ионов на кинетику суммарного процесса и процесса образования озона представлены на рис.10. На всех поляризационных кривых можно выделить две области потенциалов: до 2.45 В и положительнее 2.75 В. Из рисунка 10а следует, что небольшое количество F^- увеличивает пе-

ренапряжение анодного процесса как при низких, так и при высоких потенциалах. Однако, на скорость образования озона влияние этих анионов не столь однозначно (рис.10б). В области потенциалов отрицательнее 2.7 В присутствие F^- тормозит процесс образования озона, а при более положительных потенциалах наблюдается увеличение скорости этого процесса.

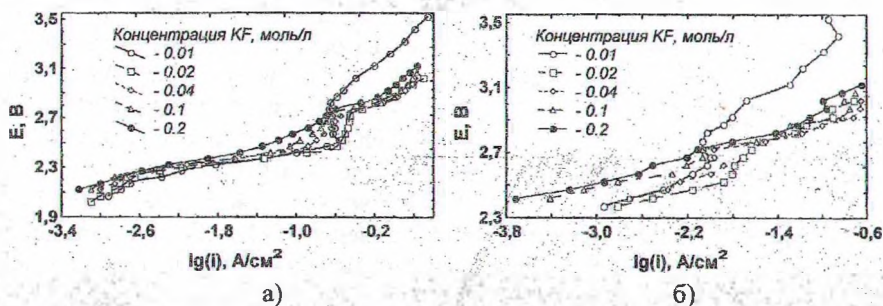


Рис.10. Суммарные (а) и парциальные (б) потенциостатические поляризационные кривые выделения озона на PbO_2 - аноде в растворе серной кислоты с концентрацией 2 моль/л в присутствии KF

Эти результаты дают основание полагать, что ионы F^- , по крайней мере при низких концентрациях, при $E < 2.7$ В действуют путем включения в прочно адсорбированный слой кислородных соединений, не замещая последний, а увеличивая прочность его связи вследствие образования смешанного поверхностного соединения с прочной ковалентной связью. Таким образом, первоначально адсорбированный слой упрочняется, повышая энергию адсорбции для $\bullet OH$ или уменьшая активные участки для рекомбинации. Поэтому перенапряжение кислорода соответственно увеличивается. А поскольку озон в области потенциалов до 2.5 В в основном образуется через разряд воды и кислородсодержащих соединений, то в этой области потенциалов наблюдается и уменьшение входа по току озона (рис.11). Как следует из рисунка 11, в области потенциалов ~ 2.55 В присутствие фторид-анионов не оказывает существенного влияния на выход по току озона, а в интервале 2.8-3 В ВТ озона увеличивается с увеличением концентрации ионов F^- до 0.04 М. Дальнейшее добавление фторида приводит к уменьшению ВТ озона. По всей видимости, при потенциалах второго максимума происходит конкурирующая адсорбция анионов F^- с радикалами $\bullet SO_4$ и $\bullet HSO_4$.

Действие анионов F^- при потенциалах второго максимума может заключаться в лучшей адсорбции на аноде ввиду меньшего, по сравнению с другими частицами, радиуса и в большей степени стабилизации перекисных поверхностных соединения по сравнению с анион-радикалами. Кроме того, при таких потенциалах возможно протекание реакций с образованием F_2 и OF_2 , которые взаимодействуя с H_2O , могут привести к образованию дополнительного количества озона.

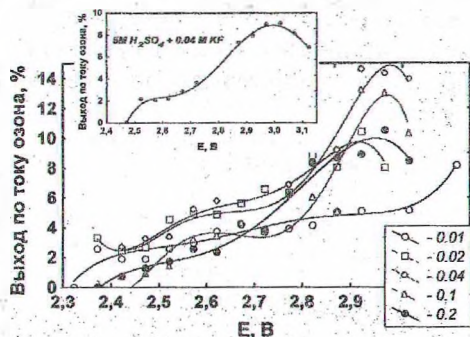


Рис.11. Влияние анионов F^- на ВТ озона в $2M H_2SO_4$ на PbO_2 при $10^\circ C$

Механизм влияния анионов фтора на эффективность образования озона остается не совсем ясным. ВТ O_3 увеличивается в присутствии F^- только в определенной области потенциалов и в определенных областях концентраций. Так F^- , по всей вероятности, вытесняет адсорбированные анионы серной и хлорной кислот с поверхностей PbO_2 , если последние присутствуют в растворе при невысоких концентрациях. Меньшие по размеру ионы F^- , очевидно, адсорбируются на их месте. Если же концентрация анионов возрастает, анионы F^- не могут в достаточной степени конкурировать с ними за свободную поверхность анода. При этом ВТ озона будет уменьшаться. Это можно проследить на рис.11а. Видно, что при равных условиях в $5M H_2SO_4$ в присутствии 0.04 моль/л F^- озон начинает выделяться при более положительном потенциале, а максимальный ВТ O_3 едва достигает 10% , тогда как в $2M H_2SO_4$ (рис.12) максимальный ВТ в 1.5 раза выше.

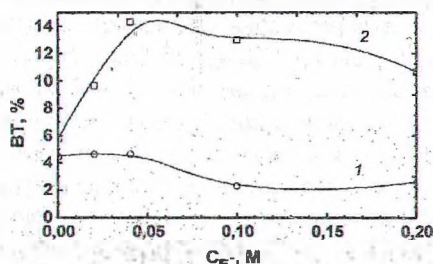


Рис.12. Влияние концентрации фторид-иона на выход по току озона в $2M H_2SO_4$ на PbO_2 при $10^\circ C$ в области потенциалов 2.55 (1) и 2.9 (2) В

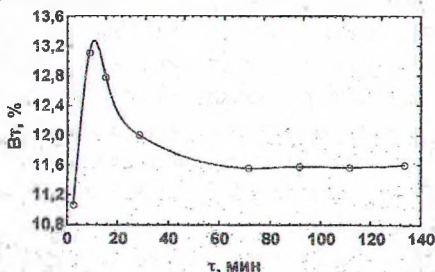


Рис.13. Изменение выхода по току озона в $2M$ серной кислоте в присутствии 0.04 моль/л F^-

Рисунок 12 показывает влияние концентрации ионов F^- в растворе на эффективность образования озона при потенциалах первого и второго максимумов. Максимальная концентрация озона была получена в $2M$ растворе серной кислоты в присутствии 0.04 моль/л F^- при потенциале анода 2.9 В. Рис.13 показывает временную зависимость ВТ озона. Как следует из этого, после установления стационарного режима выход по току озона не изменялся и составил 11.6% .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработаны методики электрохимического синтеза озона на анодах из PbO_2 в водных растворах неорганических кислот и солей в широкой области потенциалов, основанные на проведении процесса в потенциостатическом режиме при потенциалах анода положительнее 2.7 В. Для получения количественных параметров об анодном процессе выделения озона на основании известных методик предложен метод титриметрического анализа, позволяющий получать зависимости влияния потенциала анода на эффективность образования озона /1-13/.

2. Кинетические особенности суммарного анодного процесса на β - PbO_2 -электроде в растворах неорганических кислот (H_2SO_4 , H_3PO_4 , $HClO_4$) зависят от проведения предварительной поляризации электрода. При этом проведение предварительной анодной поляризации в течение часа при потенциале 3 В существенно повышает скорость этого процесса по сравнению со скоростью процесса на электроде неподвергнутому предварительной анодной поляризации. Происходящее при этом изменение наклона поляризационных кривых позволяет сделать предположение об изменении механизмов выделения кислорода и озона. Обосновано, что уменьшение тафелевских наклонов обусловлено изменением химического состава электрода и состояния поверхности, приводящим к торможению реакции выделения озона и уменьшению его выхода по току. Из подобия наклонов поляризационных кривых в исследованных растворах сделан вывод о подобном механизме анодного процесса в растворах $HClO_4$, H_2SO_4 , HBF_4 и $K_2HPO_4 + KH_2PO_4$ на диоксидсвинцовых анодах после их предварительной поляризации /1,6/.

3. Установлены зависимости влияния потенциала анода на выход по току озона в водных растворах серной, хлорной, фосфорной, хромовой кислот. Разработаны кинетические модели образования озона на PbO_2 -анодах в растворах серной, хлорной, фосфорной кислот. Показано, что зависимость эффективности образования озона при увеличении потенциала имеет два экстремума при потенциалах, соответствующих экстремальным величинам эффективных энергий активации суммарного анодного процесса. Обосновано, что в области потенциалов первого максимума ВТ (2.3-2.6 В) образование озона на диоксиде свинца протекает через разряд молекул воды, с участием адсорбированных радикалов $\bullet O$ и $\bullet OH$; в области потенциалов второго максимума эффективности образования озона последний образуется также при участии адсорбированных анионных радикалов кислоты, например, для H_2SO_4 - радикалов $\bullet HSO_4$ и $\bullet SO_4$ /2,4,5,7-13/.

4. Показано, что действие добавок анионов F^- зависит от предварительной поляризации анода β - PbO_2 . Так, на свежесаженном PbO_2 наличие анионов F^- в растворе приводит к уменьшению поляризации при малоизменяющемся наклоне поляризационной кривой суммарного анодного процесса. Фторид-ион в данном случае выступает как промотор анодного процесса. В то

же время на поляризованных электродах присутствие фторид-анионов приводит к торможению скорости суммарного процесса. /1,5,6/.

5. Показано, что анионы F^- при концентрации от 0.01 до 0.2 моль/л увеличивает перенапряжение суммарного процесса в интервале потенциала анода 2-3 В. При потенциалах до 2.7 В анионы F^- тормозят образование озона, а при более высоких потенциалах скорость процесса образования озона увеличивается. Обосновано, что ионы F^- при низких концентрациях при потенциалах первого максимума действуют путем включения в прочно адсорбированный слой кислородных соединений, тем самым увеличивая перенапряжение кислорода и уменьшая выход по току озона. Наибольшее влияние присутствие F^- оказывает при потенциалах 2.8-3 В. Показано, наибольший ВТ озона наблюдается при концентрации ионов F^- 0.04 М. /5,9,10/.

6. Установлено, что в условиях анодного выделения озона в начальный период времени наибольшая коррозия диоксида свинца наблюдается в кислотах, которые образуют нерастворимые соли свинца наименьшая - в кислотах, образующих растворимые соли свинца. Однако после 50 часов работы скорость коррозии выравнивается /1,3,6,9/.

7. Наибольший стабильный выход по току озона 11.6% на электроде из диоксида свинца наблюдался при проведении процесса при потенциалах 2.8-2.9 В в растворе серной кислоты с концентрацией 2 моль/л и фторида калия при концентрации 0.04 моль/л /5,8,11/.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

1. Черник А.А., Дроздович В.Б., Жарский И.М. Влияние поляризации и фторид ионов на кинетику процесса озоновыделения в сильнокислых и нейтральных электролитах на электроде из диоксида свинца //Электрохимия. - 1997. - Т.33. - №3. - С. 284-288.

2. Черник А.А., Дроздович В.Б., Жарский И.М. Выделение озона в растворах серной и хлорной кислот на электродах из диоксида свинца //Электрохимия. - 1997. - Т.33. - №3. - С. 289-292.

3. Черник А.А., Жарский И.М. Коррозионная устойчивость анодов из диоксида свинца в условиях образования озона и электрохимической очистки синтетических алмазов от продуктов синтеза // Порошковая металлургия. Респ. Межведомственный сборник научн. трудов. -1998. - Вып. 21. - С.48-51.

4. Черник А.А., Жарский И.М. Схема процесса образования озона на электродах из диоксида свинца в растворе серной кислоты в области потенциалов 2-3 В // Электрохимия. 2000. Т.36. №4. - С.387-392.

5. Черник А.А., Жарский И.М. Электрохимический синтез озона // Труды БГТУ. Серия III Хим. - 2000. - С.43-60.

6. Черник А.А., Дроздович В.Б., Жарский И.М. Исследование процесса электролитического получения озона с использованием пленочных беспорис-

тых диоксид свинцовых анодов //Тез. докл. Междунар. науч. конф. "Проблемы промышленной экологии и комплексная утилизация отходов производства". 3-4 октября 1995г., Витебск. - С.80.

7. Черник А.А., Дроздович В.Б., Жарский И.М. Электрохимическое получение озono-воздушных смесей в растворах серной кислоты для обеззараживания экологически вредных компонентов //Тез. докл. II научно-технич. конф. "Ресурсосберегающие и экологически чистые технологии", 8-9 октября 1996 г., Гродно. - С.107-108.

8. Черник А.А., Дроздович В.Б., Жарский И.М. Электрохимический синтез озона в сильноокислых электролитах. //Тез. докл. Международ. симпозиума «Техника и технология экологически чистых химических производств», 21-23 октября 1996 г., Москва. - С.36.

9. Chernik A.A., Jarskiy I.M., Kopylovich M.N. Catalytic Oxidation of H_2O to O_3 on the PbO_2 - anodes //15th Meeting of the North American Catalysis Society. May 18-22, 1997, Chicago, Illinois. # - P.231.

10. Черник А.А., Жарский И.М. Получение озона высокой концентрации электрохимическим способом //Матер. Международ. науч.-техн. конф. «Разработка импортозамещающих технологий и материалов в химико-лесном комплексе», 27-28 октября 1997г., Минск. - С.209-211.

11. Черник А.А., Жарский И.М. Электрохимический синтез озона высокой концентрации и перспективы его применения для решения экологических проблем.//Тез.докл. 16 Менд. съезда по общей и прикл. химии. М.: ВИНТИ НПИО ИОХ РАН. 1998. Т.3. С. 269.

12. Черник А.А., Жарский И.М. Электрохимический синтез озона высокой концентрации в растворах хлорной кислоты //Матер. Международ. науч.-техн. конф. «Ресурсо и энергосберегающие технологии в химической и нефтехимической промышленности», 27-28 октября 1998. Минск. 225с. С.90-92.

13. Черник А.А., Жарский И.М. Анодное образование озона в растворах фосфорной кислоты и фосфатного буфера на PbO_2 электроде // Матер. Международ. науч.-техн. конф. «Разработка импортозамещающих технологий и материалов в химической промышленности», Минск 20-22 октября 1999 г. Минск., БГТУ. - С.301-303.

РЕЗЮМЕ

Черник Александр Александрович

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ОЗОНА НА АНОДАХ ИЗ ДИОКСИДА СВИНЦА В РАСТВОРАХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: озон, синтез озона, диоксид свинца, потенциал, электрод, кинетика, механизм.

Цель работы: установление закономерностей протекания анодного процесса синтеза озона на аноде из диоксида свинца в растворах серной, хлорной и фосфорной кислот, влияния анионов F^- на выход по току озона, обоснование механизма процесса образования озона в зависимости от потенциала анода.

Исследован процесс электрохимического синтеза озона на электродах из диоксида свинца в растворах серной, хлорной, фосфорной и некоторых других кислот. Установлено, что кинетика суммарного анодного процесса на электроде из диоксида свинца зависит от проведения предварительной поляризации электрода, концентрации электролита и потенциала анода. Определены зависимости влияния потенциала анода на выход по току озона.

Установлено, что при электролизе кислот в области потенциалов 2-3.5 В наблюдается два максимума выхода по току озона. Показано, что эти максимумы в первую очередь связаны с участием различных хемосорбированных частиц в процессе синтеза озона: воды и кислородсодержащих частиц при потенциалах первого максимума и анионов и анион-радикалов кислоты при потенциалах второго максимума. Разработаны и предложены кинетические модели образования озона на PbO_2 -анодах в растворах неорганических кислот в области потенциалов 2-3 В.

Показано, что действие добавок анионов F^- зависит от предварительной поляризации β - PbO_2 анода. Наибольшее влияние присутствие F^- оказывает при потенциалах второго максимума выхода по току озона.

РЭЗІЮМЭ

Чэрнік Аляксандр Аляксандравіч

ЭЛЕКТРАХІМІЧНЫ СІНТЕЗ ОЗОНУ НА АНОДАХ З ДЫЯКСІДУ СВІНЦУ Ў РАСТВОРАХ НЕАРГАНІЧНЫХ КІСЛОТАЎ

КЛЮЧАВЫЯ СЛОВЫ: азон, сінтэз азону, дыяксід свінцу, патэнцыял, электрод, кінэтыка, механізм.

Мэта работы: устанаўленне заканамернасці праходжання аноднага працэсу сінтэзу азону на анодзе з дыяксіду свінца ў растворах сернай, хлорнай і фосфарнай кіслот, уплыву аніёнаў F^- на выхад па току азону, абгрунтаванне схемы працэсу ў залежнасці ад патэнцыялу анода.

Даследаваны працэс электрахімічнага сінтэзу азону на электродах з дыяксіду свінцу ў растворах сернай, хлорнай, фосфарнай і некаторых іншых кіслотаў. Выяўлена, што кінэтыка сумарнага аноднага працэсу на электродзе з дыяксіду свінцу залежыць ад правядзення папярэдняй палярывацыі электрода, канцэнтрацыі электраліта і патэнцыяла анода. Высветлены заканамернасці ўплывання патэнцыялу анода на выхад па току азону.

Вызначана, што пры электролізе кіслот у інтэрвале патэнцыялаў 2-3,5 В назіраюцца два максімумы выхаду па току азону. Паказана, што гэтыя максімумы ў першую чаргу звязаны з удзелам розных хемасарбіраваных часціцаў у працэсе сінтэзу азону: вады і кіслародутрымліваючых часціцаў пры патэнцыялах першага максімуму і аніёнаў і аніён-радыкалаў кіслаты пры патэнцыялах другога максімуму. Распрацаваны і прапанаваны кінетычныя мадэлі ўтварэння азону на PbO_2 -анодах у растворах неарганічных кіслотаў у вобласці патэнцыялаў 2-3 В.

Паказана, што дзеянне дадатку аніёнаў F^- залежыць ад правядзення папярэдняй палярывацыі β - PbO_2 анода. Найбольшы ўплыў прысутнасць F^- аказвае пры патэнцыялах другога максімуму выхаду па току азону.

SUMMARY

Chernik Alexander Alexandrovich

THE ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF OZONE ON THE ANODES
FROM LEAD DIOXIDE IN SOLUTIONS OF MINERAL ACIDS

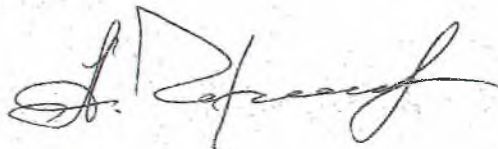
KEY WORDS: ozone, synthesis of ozone, lead dioxide, potential, electrode, kinetics, mechanism.

Purpose of work: the establishment of the laws of course of the anodic process of ozone synthesis on the lead dioxide anode in solutions of sulphuric, chloric and phosphoric acids, the influence of F^- anions on the current yield of ozone, the substantiation of the scheme of process of ozone formation depending on the anode potential.

The process of ozone electrochemical synthesis on lead dioxide electrodes in solutions of sulphuric, chloric, phosphoric and some other acids has been investigated. It has been established that the kinetics of the total anodic process on the lead dioxide electrode is depended from the preliminary polarization of the electrode, the concentration of electrolyte and the anode potential. The dependences of influence of anode potential on the ozone current yield has been determined.

It has been established, that two maxima of a ozone current yield has been observed at the electrolysis of acids in the range of potentials 2-3.5 V. It has been shown, that during synthesis of ozone these maxima are connected first of all to the participation of various chemisorbed particles: water and oxygen containing particles at the potentials of the first maximum; both anions and acid anion-radicals at potentials of the second maximum. The kinetic models of ozone formation on PbO_2 -anodes in solutions of mineral acids in the range of potentials 2-3 V have been developed.

It has been shown that action of the additives of F^- -anions depends on preliminary polarization of the β - PbO_2 anode. The presence of F^- -anions renders the greatest influence at potentials of the second maximum of the current yield of ozone.



Черник Александр Александрович

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ОЗОНА НА АНОДАХ ИЗ ДИОКСИДА
СВИНЦА В РАСТВОРАХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ.

Подписано в печать 10.05.2001. Формат 60x84 1/16. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 1,4. Усл. кр.-отт. 1,4. Уч.-изд. л. 1,2.

Тираж 70 экз. Заказ № 173.

Белорусский государственный технологический университет.
Лицензия ЛВ №276 от 15.04.98. 220050, Минск, Свердлова, 13а.

Отпечатано на ротапринтере Белорусского государственного технологического
университета. Минск, Свердлова, 13.