

ЛИТЕРАТУРА

1. Завельская Д.В., Земчук З.С. Основные достижения в области синтеза перспективных отбеливателей. М.: НИИТЭХИМ, 1989.
2. Coops D. // J. Am. Oil Chem. Soc. 1978. №1. P.104.
3. Фиошин М.Я., Смирнова М.Г. Электросинтез окислителей и восстановителей. Л.: Химия, 1981.
4. Malevich D.V., Drozdovich V.B., Zharskii I.M. // Stud. Surf. Sci. Catal. 1997. V. 112. P. 359 – 356.

УДК 541.135:541.138.2

А.А.Черник, С.Е.Будай, А.Е.Ковенский, И.М.Жарский
(БГТУ, г.Минск)

АНОДНОЕ ОБРАЗОВАНИЕ ОЗОНА В РАСТВОРАХ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ И ФОСФАТНОГО БУФЕРА НА PbO_2 ЭЛЕКТРОДЕ

Электрохимический способ позволяет получать озон с концентрацией в газовой фазе более 10 %. Именно при таких концентрациях наиболее эффективно проявляются окислительные свойства последнего. Поэтому большое внимание исследованиям в области электрохимического синтеза озона уделяется во всех развитых странах [1]. Особенно перспективно использовать озон с высокой концентрацией для очистки синтетических дисперсных алмазов от углерод- и металлосодержащих примесей, обработки сточных вод гальванического производства и предприятий нефтехимического комплекса. В Республике Беларусь сконцентрировано большое количество предприятий химической, нефтехимической и металлообрабатывающей промышленности, что обуславливает актуальность разработки собственных технологий электрохимического синтеза озона [2]. При этом для создания эффективно работающего генератора озона необходимо располагать данными по кинетике процессов, протекающих на электродах при электрохимическом синтезе озона.

Авторами изучена кинетика процесса образования озона на электроде из диоксида свинца β -модификации в растворах фосфорной кислоты в области потенциалов анода 2-3.6 В. Установлено, что эффективность образования озона (соответственно и концентрация озона в газовой фазе) в наибольшей степени зависит от потенциала анода и концентрации фосфорной кислоты.

Анализ поляризационных кривых PbO_2 анода в растворах 3М K_2HPO_4 +1.5М KH_2PO_4 и 2М H_3PO_4 показал, что понижение температуры

приводит к повышению потенциала электрода. Причем на этих поляризационных кривых можно выделить два отчетливых прямолинейных участка. Первый прямолинейный участок соответствует низким плотностям тока и малой поляризации электрода (потенциал анода до 2.5 В). Значения углового коэффициента b для этого прямолинейного участка находились в пределах 0.36-0.47 В для фосфорной кислоты и 0.45-0.56 В для раствора $K_2HPO_4+KH_2PO_4$. Это указывает на преимущественное протекание анодного процесса в диффузионной области. С увеличением температуры происходило частичное уменьшение наклона, что указывает на уменьшение диффузионных ограничений. Второй прямолинейный участок кривой соответствует высоким значениям поляризации электрода. При повышении температуры от 10 до 35°C в области потенциалов положительнее 3 В значение постоянной b изменялось от 6.017 до 4.898 В для раствора фосфорной кислоты и от 2.13 В до 1.75 В для раствора фосфатного буфера. Переход от одного прямолинейного участка к другому происходит плавно. Повышение температуры понижает поляризацию анодного процесса и сдвигает переход от одного участка к другому в сторону больших значений плотностей тока.

Изопотенциальные кривые анодной поляризации диоксида свинца в изученных растворах линеаризовались в координатах $\lg i - T^{-1}$, что позволило рассчитать энергию активации анодного процесса в этих электролитах для исследованной области потенциалов. Возрастание потенциала анода приводит к уменьшению значения эффективной энергии активации. Однако при потенциалах ~2.5 В значение энергии активации для растворов фосфорной кислоты и фосфатного буфера выходит на плато и составляет 2-5 кДж/моль и 20-25 кДж/моль соответственно. Выход на плато активационных кривых свидетельствует, что процесс в этой области потенциалов контролируется диффузией.

Зависимости выхода по току озона от плотности тока имеют экстремальный характер с последующим выходом эффективности образования озона на плато. В таблице представлены максимальные и выходы по току при плотности тока 0.5 А/см² в исследованных электролитах. Как следует из таблицы, наибольший выход по току озона при одинаковых условиях наблюдается в фосфорной кислоте, наименьший - в фосфатном буфере. При плотностях тока больших 0.2-0.3 А/см² для раствора фосфатного буфера, а для фосфорной кислоты больших 0.4 А/см² наблюдается снижение W_t озона с выходом на плато.

Параметры процесса получения озона в некоторых электролитах

Параметр	Электролит	
	2М Н ₃ РO ₄	3М К ₂ НРO + 1,5М КН ₂ РO ₄
$W_{t\max} O_3, \%$	13.32	3.52
$i(V_{t\max}), A/cm^2$	0.4	0.3
$W_t(i=0,5 A/cm^2)$	8.28	1.72

Такая экстремальная зависимость может быть обусловлена следующими факторами. Все процессы на аноде протекают с образованием прочно- и слабосвязанных адсорбированных соединений. Увеличение плотности тока приводит к увеличению величины адсорбции на аноде кислородсодержащих соединений (О и ОН из воды) и количества прочносвязанного кислорода на поверхности. Одновременно происходит и адсорбция анионов: в области плотностей тока с максимальным выходом по току озона ранее, в работе [3], наблюдался минимум адсорбции фосфоросодержащих частиц на диоксиде свинца. Эти процессы конкурируют друг с другом. Таким образом, уменьшение выхода по току озона с увеличением токовой нагрузки, по всей видимости, связано с увеличением количества адсорбировавшихся на поверхности анода анионов, которые ингибируют процесс образования озона.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № X98М-106).

ЛИТЕРАТУРА

1. Tatapudi P., Fenton J.M. // Advances in Electrochemical Science and Engineering. V.4. Ed. by H.Gerischer and Ch.W.Tobias. VCH. NY. P.363-417.
2. Черник А.А., Дроздович В.Б., Жарский И.М. // Электрохимия. 1997. Т.33. №3. С.289-292.
3. Foller P.S., Tobias Ch.W. // J. of Phys. Chem. - 1981. - V.85. - №.22. - P.3238-3244.