

Keywords: spent catalysts, methods of disposal, circulation of raw materials, energy capacity and environmental safety.

УДК 621.357.12

Б.И. БАЙРАЧНЫЙ, д-р техн. наук, проф., НТУ "ХПИ",

А.Г. ТУЛЬСКАЯ, асп., НТУ "ХПИ",

И.В. СЕНКЕВИЧ, канд. техн. наук, доц., НТУ "ХПИ",

С.Г. ЖЕЛАВСКИЙ, канд. техн. наук,

дир. ООО НПФ "Новые технологии", Харьков

ВЫБОР МАТЕРИАЛА АНОДА ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ РАСТВОРОВ СУЛЬФАТОВ С ДЕПОЛЯРИЗАЦИЕЙ SO₂

Исследован процесс электролиза сульфатных растворов с деполяризацией SO₂ с использованием платиновых анодов и анодов из стеклографита. Показана перспективность использования пористых графитовых анодов с каталитически активными покрытиями платиной, оксидами вольфрама и молибдена.

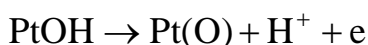
Ключевые слова: деполяризация, платина, стеклографит.

Материал анода и состояние его поверхности оказывает существенное влияние на механизм электрохимических процессов, протекающих на его поверхности в водном растворе сульфатной кислоты. Для определения природы частиц, принимающих участие в процессах, протекающих на аноде, были проведены вольтамперные исследования на анодах из платины и стеклографита без подачи и с подачей SO₂ к поверхности анода.

Кинетике анодных процессов на платине в сульфатных растворах посвящено большое количество работ [1, 2, 4, 5]. Результаты этих работ находятся в полном соответствии с общепризнанным механизмом анодных процессов на платине в сульфатных растворах. Полученные нами циклические зависимости на аноде из полированной платины показывают, что рост плотности тока, в опытах без подачи SO₂, при повышении потенциала от 0,7 до 1,0...1,2 В соответствует необратимой адсорбции кислородсодержащих частиц и образование оксидов платины:



© Б.И.Байрачный, А.Г. Тульская, И.В. Сенкевич, С.Г. Желавский, 2014



Количество PtO увеличивается в линейной зависимости с ростом потенциала и достигает многослойного покрытия при 1,4 ÷ 1,5 В, с образованием которого на платиновом аноде наблюдается резкий подъем плотности тока, обусловленный выделением кислорода.

Пик на обратной циклической зависимости при 0,75 ÷ 1,0 В вызван разрушением оксидов на поверхности Pt анода.

При подаче SO₂ к поверхности Pt анода ход зависимости резко меняется. Значение равновесного потенциала платинового электрода снижается примерно на 300 мВ. На потенциодинамической зависимости в растворе сульфатной кислоты с SO₂ обнаружено два пика при потенциалах 0,6 и 1,2 В.

Первый пик приходится на область потенциалов, при которых на платине без подачи SO₂ только начинается формирование монослоя кислорода и

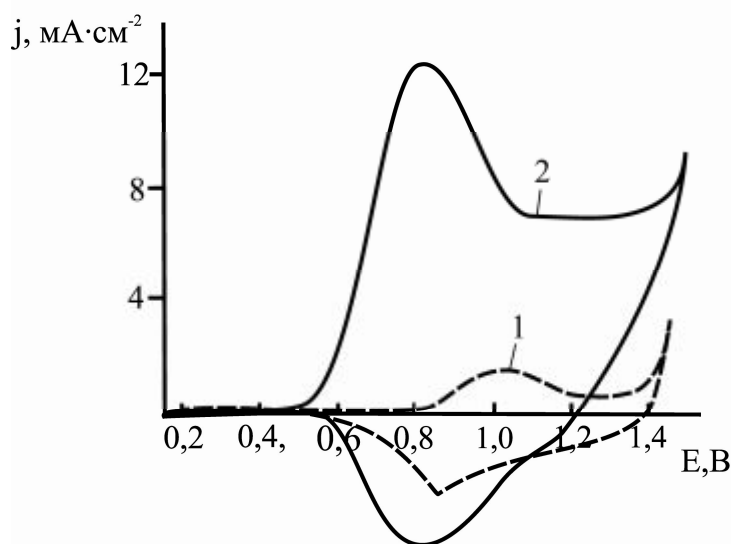
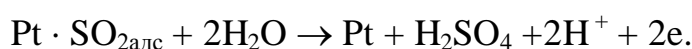
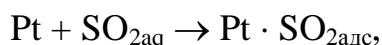


Рис. 1 – Потенциодинамические зависимости на платиновом электроде, снятые в 1М H₂SO₄ без (1) и с подачей SO₂(2)

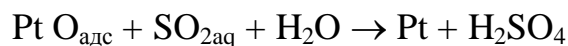
плотности тока отличаются на порядок. Поэтому природу этого пика можно объяснить влиянием SO₂ на протекание анодного процесса. Поверхность платины при потенциалах до 0,6 В заполнена адсорбированными соединениями серы [1, 3] в восстановленной (SO₂) или окисленной форме (HSO₄⁻ или SO₄²⁻).

Приведенные данные дают основание считать, что на платине реализуются два механизма окисления SO₂. В области потенциалов до 0,7 В процесс протекает при непосредственном присоединении электронов к SO_{2(адс)}:



В области более высоких анодных потенциалов на окисленной поверхности адсорбция SO₂ затруднена. Поэтому окисление протекает через адсор-

бириванный кислород:



Эта область анодных потенциалов, в которых SO_2 должен конкурировать с O_2 для адсорбции на поверхности платинового электрода, не представляет интерес для дальнейших исследований.

Значение плотности тока в максимуме, соответствующем 0,78 В, составляет $10 \text{ A}\cdot\text{м}^{-2}$, что не представляет интереса для технической реализации этого процесса с использованием платинового электрода. Дальнейшие исследования проводились на стеклографитовых электродах.

Для выяснения роли основы электрода – графита в процессе окисления получены циклические вольтамперные зависимости на стеклографите СУ 12 в $1 \text{ моль}\cdot\text{дм}^{-3}$ серной кислоты без и с добавкой диоксида серы в количестве $0,24 \text{ моль}\cdot\text{дм}^{-3}$. Скорость развертки $5 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$. В растворе серной кислоты наблюдается два анодных пика с максимумами около 0,7 В и 1,6 В, что согласуется с результатами [1]. Подъем тока при смещении потенциала от равновесного значения в анодную сторону начинается примерно при 0,3 В и обусловлен появлением на поверхности СУ 12 адсорбированного кислорода или нестойких соединений углерода. Циклирование до потенциала 1,9 В дает второй анодный пик, а максимум соответствующего катодного пика сдвигается в отрицательную сторону.

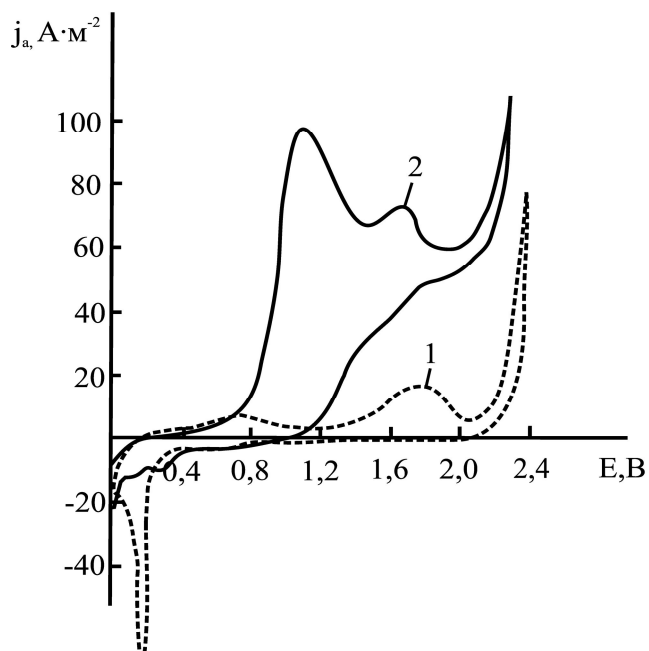


Рис. 2 – Потенциодинамические зависимости на стеклографитовом электроде, снятые в $1\text{M H}_2\text{SO}_4$ без (1) и с подачей SO_2 (2)

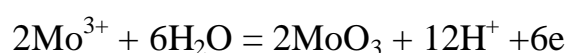
Сдвиг катодных пиков в отрицательную сторону свидетельствует об увеличении связи кислорода с углеродом в области больших анодных потенциалов. При добавлении диоксида серы возрастание анодного тока начинается также при потенциале 0,3 В. Сопоставление циклических зависимостей для растворов без и с подачей SO_2

дает основание предположить, что в области потенциалов 0,3 – 0,6 В в обоих растворах протекает один и тот же процесс посадки кислорода. Максимальная анодная плотность тока первого пика примерно в 10 раз больше в растворе с SO₂. Все это свидетельствует о том, что на поверхности графита даже без катализаторов протекает процесс окисления диоксида серы.

Исследования, приведенные на стеклографите, показали, что анодный процесс с деполяризацией SO₂ на стеклографите протекает со значительно большими скоростями, чем на платине. Также использование углерода в виде пористого графита позволит разработать газодиффузионный электрод с высокими рабочими плотностями тока. Представляет интерес установление механизма окисления SO₂ и проведение исследований, направленных на увеличение рабочих плотностей тока за счет нанесения на поверхность пористого графита каталитических добавок в виде оксидов металлов.

Различный механизм окисления SO₂ возможен на катализаторах в виде оксидов металлов. Согласно диаграмме Пурбе [3] WO₃ термодинамически устойчив в области интересующих нас потенциалов (0,0...1,4 В). Обнаруженные две полуволны на потенциодинамической кривой дают основание полагать, что на его поверхности возможны два механизма, показанные на платиновом электроде.

Для молибдена, в области потенциалов до 0,8 В, предполагается преимущественная реализация следующих реакций:



Добавки молибденатов в раствор, например, парамолибдена аммония, катализирует процесс окисления SO₂ на графитовых анодах, что подтверждает возможность протекания реакции рассматриваемого механизма.

Выводы:

Проведенные исследования электролиза сульфатных растворов с деполяризацией анодного процесса SO₂ показали, что использование стеклографита в качестве анодного материала позволяет получить значительно более высокую плотность тока в сравнении с платиновым анодом. Перспективным является использование анодов из пористого графита с нанесенным каталитическим покрытием оксидами металлов.

Список литературы: 1. Якименко Л.М. Электродные материалы в прикладной электрохимии. – М.: Химия, 1977. – 204 с. 2. O'Brien J.A. Donne Observed electrochemical oscillations during the oxidation of aqueous sulfur dioxide on a sulfur modified platinum electrode / J.A. O'Brien, J.T. Hinkley, S.W. Donne // *Electrochimica Acta*. – 2011. – Vol. 55. – P. 573 – 591. 3. Kazarinov V.E. Adsorption and electrooxidation of sulfur dioxide on platinum / V.E. Kazarinov // *Journal of the research institute for catalysis Hokkaido university*. – 1983. – Vol. 30 (3). – P. 127 – 135. 4. Pourbaix M. Atlas D'equilibres electrochimiques / M. Pourbaix. – Paris: Gauthier Villars & Cie. Éditeur Imprimeur Libraire, 1963. – 646 p. 5. Lokkiliuoto A. Fundamentals of SO₂ depolarized water electrolysis and challenges of materials used: doctoral dissertation for the degree of Doctor of Science / A. Lokkiliuoto. – Helsinki, 2013. – 144 p.

References. 1. Yakimenko L.M. Electrode materials in applied electrochemistry. – M.: Khimiya, 1977. – 204 p. 2. O'Brien J.A. Donne Observed electrochemical oscillations during the oxidation of aqueous sulfur dioxide on a sulfur modified platinum electrode / J.A. O'Brien, J.T. Hinkley, S.W. Donne // *Electrochimica Acta*. – 2011. – Vol. 55. – P. 573 – 591. 3. Kazarinov V.E. Adsorption and electrooxidation of sulfur dioxide on platinum / V.E. Kazarinov // *Journal of the research institute for catalysis Hokkaido university*. – 1983. – Vol. 30 (3). – P. 127 – 135. 4. Pourbaix M. Atlas D'equilibres electrochimiques / M. Pourbaix. – Paris: Gauthier Villars & Cie. Éditeur Imprimeur Libraire, 1963. – 646 p. 5. Lokkiliuoto A. Fundamentals of SO₂ depolarized water electrolysis and challenges of materials used: doctoral dissertation for the degree of Doctor of Science / A. Lokkiliuoto. – Helsinki, 2013. – 144 p.

Надійшла в редколегію (Received by the editorial board) 24.03.14

УДК 621.357.12

Выбор материала анода при электролизе растворов сульфатов с деполяризацией SO₂ / **Б.И. БАЙРАЧНЫЙ, А.Г. ТУЛЬСКАЯ, И.В.СЕНКЕВИЧ, С.Г.ЖЕЛАВСКИЙ** // *Вісник НТУ «ХП»*. – 2014. – № 27 (1070). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 102 – 106. – Бібліогр.: 5 назв. – ISSN 2079-0821.

Досліджено процес електролізу сульфатних розчинів з деполяризацією SO₂ з використанням платинових анодів і анодів з склографіта. Показано перспективність використання пористих графітових анодів з каталітично активними покриттями платиною, оксидами вольфраму і молібдену.

Ключові слова: деполяризація, платина, склографіт.

UDC 621.357.12

Choosing of material in electrolysis of sulphate solutions with SO₂ depolarization / B.I. BAYRACHNYI, A.G.TULSKAYA, I.V.SENKEVICH, S.G.JELAVSKIY // *Visnyk NTU «KhPI»*. – 2014. – № 27 (1070). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 102 – 106. – Bibliogr.: 5 names. – ISSN 2079-0821.

Theoretical mechanism of anodic depolarization process in Hybrid sulfur cycle for producing hydrogen was substantiated. Diagram of the dependence of sulfur-containing particles on the pH of the electrolyte solution was and designed built. Practical research agreed with the calculated data and confirm the nature of the anodic process associated with the oxidation of SO₂ on platinum anode.

Keywords: depolarization, sulfur dioxide, platinum anode.