

УДК 541.183.03

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛАТИНЫ И ДИОКСИДА СВИНЦА В РЕАКЦИИ АНОДНОЙ ДЕСТРУКЦИИ АЦЕТОНА

Т.М. Гришина, Ю.А. Боровский

(кафедра общей химии)

Исследовано электролитическое окисление ацетона на платинированной платине и диоксиде свинца, нанесенном на графит. Установлено некоторое увеличение адсорбции ацетона на платине в области высоких анодных потенциалов. Обнаружено положительное влияние добавок хлоридов на глубину анодной деструкции ацетона в кислой среде и его отсутствие в щелочной. Изучено влияние ацетона на гетерогенно-каталитический распад пероксида водорода и установлено, что имеет место отравление платины ацетоном по механизму блокировки. На основании адсорбционных и каталитических свойств показана возможность замены анодов из платинированной платины на аноды из диоксида свинца в реакциях анодного окисления ацетона как биологически жесткого компонента сточных вод.

Ацетон содержится в стоках многих производств, так как широко используется в самых разнообразных отраслях промышленности. Присутствие его в сточных водах может нанести непоправимый вред окружающей среде. Целью настоящей работы являлась очистка модельных растворов от ацетона электрохимическими методами. В качестве окислителя использовали H_2O_2 и электрический ток. В качестве электродов-катализаторов использовали Pt/Pt и PbO_2/C . Электроосаждение платины на платиновую подложку с видимой поверхностью 3.6 см^2 проводили при постоянном потенциале $E_r = 0.2 \text{ В}$ (о.в.э.) из 1%-го раствора H_2PtCl_6 . Истинная поверхность полученного электрода, определенная методом кривых заряжения составила 266 см^2 .

Электроосаждение диоксида свинца проводили на графит марки АРВ. Предварительно графитовый электрод с видимой поверхностью $4,5 \text{ см}^2$ подвергали электрохи-

мической обработке попеременно анодной и катодной поляризацией ($I_k = 5 \cdot 10^{-2} \text{ А}$, $I_a = (2 - 3) \cdot 10^{-2} \text{ А}$) в 0,1 н. H_2SO_4 . Осаждение проводили гальваностатическим током 100 мА в течение 5 ч при перемешивании ($T = 45^\circ$) из раствора нитрата свинца марки "ос.ч.12-2" при концентрации 350 г/л. После осаждения электрод промывали дистиллированной водой и поляризовали в течение 1 ч. в 0.1 н. H_2SO_4 при потенциале 1.9 В (о.в.э.). Удельная поверхность диоксида свинца, осажденного на графит, определенная по методу БЭТ, составила $0.7 \text{ м}^2/\text{г}$. Масса осадка диоксида свинца – 1.47 г. Исследования проводили в децинормальных растворах NaOH и H_2SO_4 с добавками 10 г/л NaCl. Добавки NaCl использовали для приближения состава исследуемого раствора к составу реальных сточных вод. Кроме того, в литературе [1 – 3] имеется ряд данных о том, что присутствие хлор-ионов оказывает положительный эффект как на кинетику окисления, так и на глубину превращения

Таблица 1

Степень заполнения (θ) поверхности Pt/Pt адсорбированным веществом

Потенциал ввода ацетона, В (о.в.э.)	Состав фонового электролита			
	в избытке вещества		после промывки	
	по водороду	по кислороду	по водороду	по кислороду
0.1 н. H_2SO_4				
0.4	30	25	29	25
0.5	38	28	33	28
0.6	35	34	35	30
0.1 н. KOH				
0.4	45	40	38	35
0.5	48	38	38	35
0.6	45	41	42	36

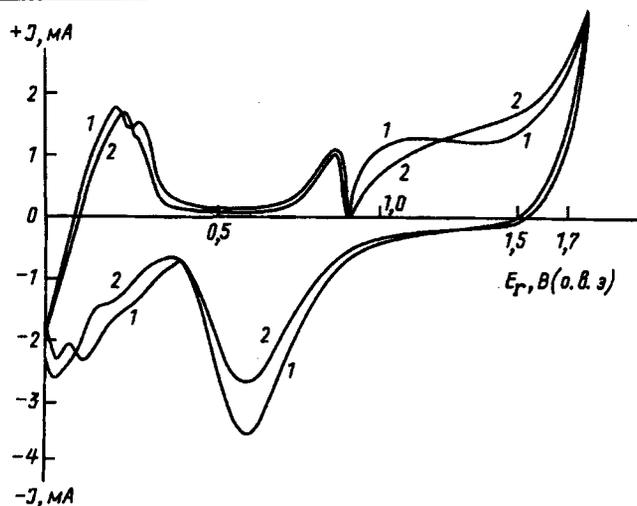


Рис.1. Циклическая вольтамперная кривая в растворе фонового электролита (1) и после адсорбции 1 мл ацетона (2) при потенциале 0.9 В. Скорость развертки потенциала 0.5 В/с

исследованных органических соединений.

Адсорбцию ацетона на Pt/Pt изучали при введении ацетона в условиях разомкнутой цепи при потенциалах ввода 0.4, 0.5, 0.6, 1.3 В методом потенциодинамических кривых заряжения, а также методом поляризационных потенциостатических кривых в области потенциалов перенапряжения выделения кислорода и методом циклических вольтамперных кривых (ЦВА-кривых) при потенциалах ввода 1.0 - 1.7 В (о.в.э.) в растворах фонового электролита 0.1 н. H₂SO₄, что отвечает области потенциалов, при которых на поверхности платины присутствует кислород.

Исследования проводили в стандартной трехэлектродной ячейке "ЯСЭ-2" с использованием импульсного потенциостата "ПИ-50-1" и программатора "ПР-8" Регистрацию ЦВА-кривых проводили на самописце "ЛДК-4-003". ЦВА-кривые снимали в области потенциалов 0.0 - 1.7 В (о.в.э.). Скорость развертки потенциала составляла 0.5 В/с. Все потенциалы приведены относительно обратимого

водородного электрода.

Поляризационные потенциостатические кривые снимали по следующей методике. Потенциал рабочего электрода устанавливали в области двойного электрического слоя (для платины) или в области стационарных потенциалов (1.2 - 1.3 В) для диоксида свинца. Затем ступенчато увеличивали потенциал на 50 мВ и регистрировали ток через 50 с после изменения E_p. Полученную зависимость I(E) изображали в полулогарифмических координатах и рассчитывали коэффициенты уравнения Тафеля для линейных участков.

Анализ на ацетон проводили косвенным фотометрическим способом, основанным на взаимодействии ацетона с салициловым альдегидом в щелочной среде по методике, аналогичной [4]. Исходная концентрация ацетона в кинетических измерениях составляла 100 мг/л.

Введение ацетона при разомкнутой цепи в контакт с Pt/Pt при потенциале двойнослойной области как в кислой, так и в щелочной среде вызывает смещение потенциала в катодную сторону до значений 0.18 - 0.20 В. Были определены степени заполнения поверхности хемосорбированным веществом. Для этого были сняты потенциодинамические кривые в растворе фона в присутствии ацетона и после трехкратной промывки раствором фона. Все кривые снимали после продувки исследуемого раствора аргоном. В табл. 1 приведены степени заполнения поверхности Pt/Pt продуктами хемосорбции ацетона.

Практически все адсорбированное вещество находится на поверхности электрода в прочносвязанной форме. Степень заполнения невосстанавливаемым хемосорбированным веществом в щелочной среде выше, чем в кислой. Это может быть связано с переходом ацетона в енольную форму в щелочной среде.

Изучение адсорбции ацетона на платиновой платине в области высоких анодных потенциалов проводили по следующей методике. В каждом опыте электрод трехкратно поляризовали попеременно (по 30 мин) катодным и анодным током силой 50 мА с обязательной сменой фонового электролита перед каждым изменением направления тока для удаления примесей, находящихся на поверхности электрода. Затем электрод помещали в ячейку, содержащую 100 мл раствора фонового электролита, продували раствор аргоном в течение 20 мин для удаления растворенного кислорода. После этого устанавливали исследуемый потенциал и, не прекращая пропускать аргон, выдерживали его до тех пор, пока ток в системе не достигал своего стационарного значения. По достижении стационарного тока в ячейку вводили 1 мл ацетона и через каждые 500 с регистрировали ЦВА-кривые с разверткой сначала в анодную область (до потенциала 1.7 В), затем в катодную (до потенциала 0.0 В) и вновь в анодную (до

Таблица 2

Общая степень заполнения поверхности платины продуктами адсорбции ацетона при различных потенциалах ввода вещества

Потенциал ввода, В	Общая степень заполнения θ, %	
	по водороду	по кислороду
0.9	22 ± 3	30.0 ± 5
1.0	17 ± 3	9.0 ± 2
1.1	12 ± 2	5.0 ± 2
1.2	13 ± 2	5.0 ± 2
1.3	17 ± 3	3.5 ± 2
1.4	7 ± 2	1.5 ± 1
1.5	10 ± 2	2.0 ± 1
1.6	17 ± 3	5.0 ± 2
1.7	19 ± 3	5.0 ± 2

Таблица 3

Кинетические характеристики процесса электрохимической деструкции ацетона на Pt/Pt в 1 н. H₂SO₄

E, В (о.в.э.)	K, мг / л · мин · см ²		n	
	1	2	1	2
1.8	1.0 · 10 ⁻¹⁴	1.4	1.0 · 10 ⁻¹⁴	0.6
2.0	1.0 · 10 ⁻¹²	1.4	1.0 · 10 ⁻¹⁴	0.6
2.1	3.8 · 10 ⁻¹¹	1.4	1.0 · 10 ⁻¹⁴	0.6

Примечание. 1 – H₂SO₄, 2 – H₂SO₄ + NaCl

Таблица 4

Кинетические характеристики процесса электрохимической деструкции ацетона на Pt/Pt в 0,1 н. NaOH

E, В (о.в.э.)	K, мг / л · мин · см ²		n	
	1	2	1	2
1.9	1.6 · 10 ⁻¹⁶	1.7	1.7 · 10 ⁻¹⁰	1.3
2.1	6.3 · 10 ⁻¹⁶	1.7	5.6 · 10 ⁻¹⁰	1.3
2.2	2.5 · 10 ⁻¹⁵	1.7	1.8 · 10 ⁻⁹	1.3
2.3	1.6 · 10 ⁻¹⁴	1.7	1.2 · 10 ⁻⁸	1.3

Примечание. 1 – NaOH, 2 – NaOH + NaCl

Таблица 5

Кинетические характеристики процесса электрохимической деструкции ацетона на РbO₂/C в 0,1 н. H₂SO₄

E, В (о.в.э.)	K, мг / л · мин · см ²		n	
	1	2	1	2
1.9	1.2 · 10 ⁻⁷	0.7	3.2 · 10 ⁻⁴	0.4
2.0	7.9 · 10 ⁻⁷	0.6	1.1 · 10 ⁻³	0.4
2.1	7.7 · 10 ⁻⁷	0.7	5.0 · 10 ⁻³	0.4
2.2	1.9 · 10 ⁻³	0.6	3.1 · 10 ⁻²	0.4

Примечание. 1 – H₂SO₄, 2 – H₂SO₄ + NaCl

Таблица 6

Кинетические характеристики процесса электрохимической деструкции ацетона на РbO₂/C в 0,1 н. NaOH

E, В (о.в.э.)	K, мг / л · мин · см ²		n	
	1	2	1	2
1.7	–	–	1.25 · 10 ⁻²⁰	1.3
1.8	–	–	3.1 · 10 ⁻¹⁸	1.3
1.9	1.2 · 10 ⁻¹	1.1	2.5 · 10 ⁻¹⁶	1.3
2.0	–	–	1.2 · 10 ⁻¹⁵	1.3
2.1	–	–	1.2 · 10 ⁻¹¹	1.3

Примечание. 1 – NaOH, 2 – NaOH + NaCl

потенциала ввода ацетона). Стабильная форма кривой достигалась через 1 ч после ввода вещества. Изменение формы ЦВА-кривой в процессе адсорбции ацетона связано с медленной адсорбцией ацетона на платине и тем, что часть поверхности занимается продуктами адсорбции. Наиболее отчетливо изменение формы ЦВА-кривой отмечалось при потенциале ввода ацетона 0.9 В (рис. 1.).

Адсорбция и десорбция водорода происходят в более узкой области потенциалов, чем на ЦВА-кривой, снятой в растворе фонового электролита. Соотношение пиков прочно- и слабосвязанного водорода изменяются в сторону уменьшения первого. На основании вида ЦВА-кривых можно предположить, что до потенциала 1.2 В окисление ацетона не происходит. Наличие ацетона практически не влияет на потенциал начала выделения кислорода. Наблюдаемые в области потенциалов 0.9 - 1.2 В из-

менения могут быть связаны с ингибированием выделения кислорода при анодных потенциалах. На катодной ветви ЦВА-кривой наблюдается увеличение катодного тока вблизи значения $E_p = 0.1$ В, что может быть вызвано процессом электрохимического восстановления ацетона (или продуктов его адсорбции). Для определения влияния потенциала адсорбции ацетона на хемосорбцию водорода и кислорода были рассчитаны степени заполнения поверхности платины адсорбированным водородом и кислородом в соответствующих областях потенциалов как в растворе фонового электролита, так и в присутствии ацетона. Результаты представлены в табл. 2. Обычно для органических молекул максимум адсорбции расположен в области двойного электрического слоя, а при смещении потенциала в анодную область адсорбция уменьшается. Данное положение подтверждается для ацетона в области

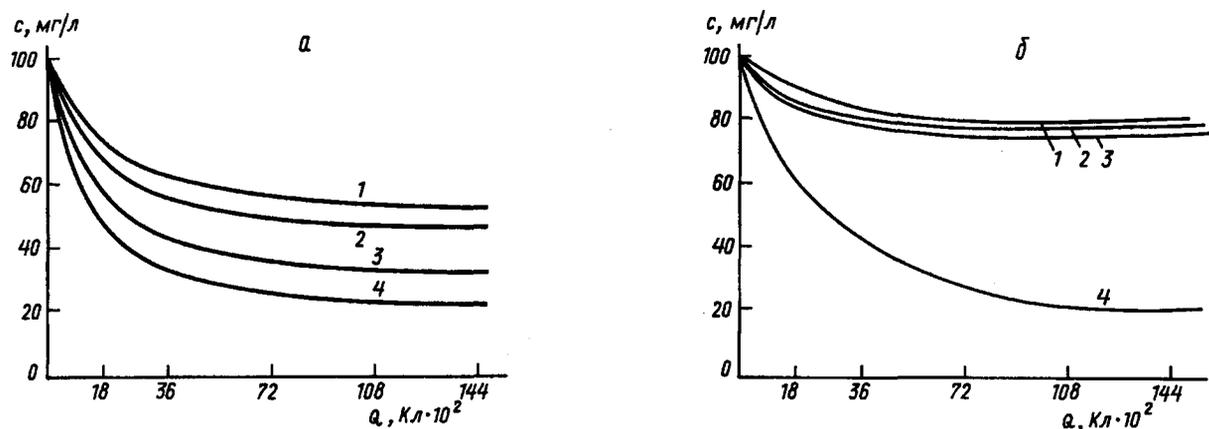


Рис.2. Зависимость степени превращения ацетона от количества пропущенного электричества в: а – 0.1 н. H_2SO_4 , б – 0.1 н. $NaOH$ для электрода: 1 – Pt/Pt, 2 – PbO_2/C , 3 – PbO_2/C (с добавкой 10 г/л $NaCl$), 4 – Pt/Pt (с добавкой 10 г/л $NaCl$)

потенциалов 0.4 – 1.5 В (табл. 1, 2).

Однако в области 1.5 – 1.7 В наблюдается некоторое увеличение степеней заполнения, что может быть объяснено либо окислительной деструкцией молекулы ацетона и более сильной адсорбцией продуктов деструкции, либо изменением механизма адсорбции.

В пользу первого предположения говорит тот факт, что форма ЦВА-кривой в присутствии ацетона практически не меняется после пятикратной промывки электрода раствором фонового электролита, однако после непродолжительного (2 – 3 мин) выдерживания в растворе фонового электролита при потенциале 1.7 В кривая полностью совпадает с исходной фоновой кривой. На основании этого можно сделать вывод, что поверхность платинированной платины после адсорбции ацетона в области потенциалов 1.0 – 1.7 В занята прочнохемосорбированными окисляющимися частицами.

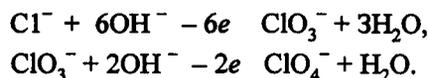
В современной электрохимической промышленности замена электродных материалов из металлов платиновой группы на малоизнашивающиеся аноды, не содержащие драгоценных металлов, представляется весьма перспективной [5 – 8]. В этой связи было исследовано окисление ацетона на анодах из PbO_2/C и Pt/Pt.

Для сопоставления данных по кинетике окисления ацетона в различных условиях регистрировали ток, возникающий в процессе электрохимического окисления, затем строили кривые зависимости убыли концентрации ацетона от количества пропущенного электричества. Это позволило сравнивать эффективность окисления для различных систем. Наиболее характерные зависимости приведены на рис. 2.

Из полученных результатов видно, что при одинаковых потенциалах окисления деструкция ацетона в раство-

рах, не содержащих хлорид-ионы, более эффективно протекает на электроде из PbO_2/C как в кислой, так и в щелочной средах. В кислой среде добавление хлорида приводит к увеличению степени превращения ацетона, причем на платиновой платине в большей мере. Это, видимо, связано с тем, что на аноде в кислой среде в присутствии хлоридов возможно протекание таких процессов, как выделение кислорода, окисление ацетона, образование хлоратов, и только процесс выделения кислорода может конкурировать с окислением ацетона.

В щелочной среде (рис. 2, б) добавление Cl^- не приводит к увеличению степени превращения ацетона на Pt/Pt, а на PbO_2/C степень превращения даже снижается. Такое влияние фонового электролита можно объяснить увеличением затрат электричества на протекание параллельных реакций, таких как



Причем образующиеся хлораты и перхлораты не участвуют в дальнейшем окислении ацетона, в то время как в кислой среде хлорат-ион обладает более высокой окислительной способностью за счет образования “активного хлора” и при этом ток, расходуемый на образование ClO_3^- в конечном итоге расходуется на процесс окисления ацетона.

Для растворов, не содержащих хлорид-ионы, в зоне потенциалов кислородного перенапряжения по графикам, построенным в координатах $1nW - 1nC$ (где W – скорость окисления ацетона, C – текущая концентрация ацетона) были вычислены значения констант скорости (K_0) и порядки реакций (n) окисления ацетона (табл. 3 – 6). Полученные результаты показывают, что малоизнашивающи-

еся аноды из диоксида свинца на графитовой подложке по своим каталитическим данным, как правило, более эффективны, чем аноды из платинированной платины.

Полученные кинетические характеристики окисления ацетона в кислой и щелочной средах могут быть объяснены тем, что карбонильные соединения имеют кето-енольную таутомерию, что обуславливает присутствие в адсорбционном слое на поверхности электрода частиц с различной способностью к окислению. К числу экологических "чистых" окислителей, кроме электрического тока, относятся пероксид водорода, который хорошо зарекомендовал себя в ряде процессов. Наиболее прогрессивным решением использования пероксида водорода является ведение процесса окисления органических загрязнений не в жидкой фазе, а на поверхности адсорбента-катализатора [9 – 13]. Поэтому представляло интерес изучить возможность гетерогенного каталитического окисления ацетона пероксидом водорода, а также влияние ацетона на гетерогенно-каталитический распад пероксида водорода.

Влияние ацетона на скорость распада пероксида водорода на PbO_2/C в щелочной среде значительно меньше, чем в кислой, в то время как торможение распада пероксида водорода на платине происходит примерно в равной степени как в кислой, так и в щелочной средах. Тормозящий эффект в кислой среде на PbO_2/C выражен гораздо более отчетливо, чем в щелочной. Очевидно, это связано с различным механизмом распада пероксида водорода в кислой и щелочной средах. Согласно [13], гетерогенно-каталитический распад H_2O_2 в кислых растворах генерирует радикалы OH и атомарный кислород, а в щелочных растворах продуктами распада являются радикалы HO_2 и O_2 .

Согласно литературным данным, отравление катализаторов органическими и неорганическими ядами может осуществляться либо путем модифицирования поверхности, либо путем ее блокировки. В первом случае наблюдается значительное изменение предэкспоненциального

множителя z_0 с одновременным увеличением энергии активации, во втором случае z_0 либо не изменяется, либо изменяется незначительно. Полученные результаты свидетельствуют о том, что торможение распада пероксида водорода происходит по механизму блокировки. Продукты хемосорбции ацетона затрагивают активные центры (рис. 1, табл. 1) и блокируют их, что в свою очередь тормозит гетерогенно-каталитический распад пероксида водорода.

Таким образом, показана возможность замены электродов из платинированной платины на электроды из диоксида свинца с учетом их адсорбционных и каталитических свойств в реакциях электролитического окисления ацетона как биологически жесткого компонента сточных вод.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Першина Е.Д., Мамедов Э.А., Ярных В.Л., Богдановский Г.А.* // Вестн. Моск. ун-та. Сер.2, Химия. 1992. 33. С. 381.
2. *Штыркова С.Ю.* Дис. ... канд. хим. наук. М., 1992. С. 175.
3. *Данилова Е.В., Камкин А.Н., Богдановский Г.А.* Деп. ВИНТИ. 5261-89.
4. *Дмитриев М.Т., Казнина Н.И., Пинизина И.А.* Санитарно-химический анализ загрязняющих веществ в окружающей среде. М., 1989. С. 149.
5. *Джафаров Э.А.* Электроосаждение, свойства и применение двуокиси свинца. Баку, 1967.
6. *Дунаев Ю.Д.* Нерастворимые аноды из сплавов на основе свинца. Алма-Ата, 1978.
7. *Electrodes of Conductive metallic oxides. Part A.* Amsterdam, Oxford, N.Y., 1980.
8. *Якименко Л.М.* Электродные материалы в прикладной электрохимии. М., 1977.
9. *Краснобородько И.Г., Моносов Е.М., Кузнецов В.В.* Межвуз. темат. сб. Л., 1987. С. 60.
10. *Эндюськин Н.Н., Филиппов В.М., Дюмаев К.М.* // ЖПХ. 1979. № 1. С. 52.
11. *Яковлев С.В., Краснобородько И.Г., Рогов В.М.* Технология электрохимической очистки воды. Л., 1987.
12. *Жук А.П., Щербакова Н.Б., Васильева А.В. и др.* Тез. докл. всесоюз. совещ. М., 1984. С. 26.
13. *Семенкина Г.М., Елфимова Г.И., Богдановский Г.А.* // ЖФХ. 1978. 55.С. 171.