

"ВНИИАШ". – Л.: ВНИИАШ, 1980. – 54 с. **11**. Материалы шлифовальные. Классификация. Зернистость и зерновой состав. Методы контроля: ГОСТ 3647-80 (СТ СЭВ 5386-85). – [Действует с 1982-01-01]. – М.: Госстандарт, 1980. – 22 с.

*Поступила в редколлегию 10.03.11*

УДК 621.357.12

***Е.Н. МУРАТОВА***, мл. научн. сотруд., НТУ “ХПИ”, Харьков,  
***В.С. РЫЖКОВА***, магистрант, НТУ “ХПИ”, Харьков,  
***А.Г. ТУЛЬСЬКАЯ***, магистрант, НТУ “ХПИ”, Харьков,  
***И.В. СЕНКЕВИЧ***, канд. техн. наук, доц., НТУ “ХПИ”, Харьков

## **ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ОСТП НА КИНЕТИКУ СОВМЕЩЕННЫХ АНОДНЫХ ПРОЦЕССОВ**

Розглянуто вплив складу оксидного свинцевого титанового покриття на кінетику анодних процесів. Визначено оптимальний склад досліджуваного покриття для електролізу сульфатних розчинів. Одержано залежність швидкості анодного процесу від змісту  $PbO_2$  в композиційному анодному покритті.

Рассмотрено влияние состава оксидного свинцевого титанового покрытия на кинетику анодных процессов. Определен оптимальный состав исследуемого покрытия для электролиза сульфатных растворов. Получена зависимость скорости анодного процесса от содержания  $PbO_2$  в композиционном анодном покрытии.

The influence of the composition of the lead titaniumcoating oxide on the anodic processes kinetics. The optimumcomposition of the investigated coatings for sulfatesolutions electrolysis. The dependence of the rate of anodic process on the content of  $PbO_2$  in the composite anode coating.

**Вступлення.**  $PbO_2$  являється високоякісним анодним матеріалом, яким мають ряд переваг такі, як протикорозійна стійкість, висока електрична провідність, високий потенціал виділення кисню, висока каталітична активність і низька ціна [1], але існує проблема, пов'язана з руйнуванням електроду і наступним забрудненням електроліту. Розв'язати цю проблему можна композицією оксидів титану (IV) і свинцю (IV).

**Постановка задачи.** Определить оптимальный состав композиционного анодного оксидного свинцового титанового покрытия (ОСТП) для электролиза сульфатных растворов.

**Методика эксперимента.** ОСТП наносили на титановый токоподвод с подслоем оксидов рутения (IV) и титана (IV) термическим разложением порошковых растворов  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{TiCl}_4$  послойно.

Термическую обработку проводили при температуре 623...653 К и давлении  $101,3...121,6 \cdot 10^4$  Па в атмосфере кислорода. После охлаждения цикл обработки повторяли, каждый раз, начиная с операции нанесения раствора  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ . Последним слоем в покрытии был  $\text{PbO}_2$ . Содержание компонентов варьировалось в пределах (мол. %):  $\text{PbO}_2$  – 10...100,  $\text{TiO}_2$  – 0...90.

Исследования проводили в растворах сульфатной кислоты с концентрациями 1,0 и 10 моль·дм<sup>-3</sup>, при плотности тока 5000 А·м<sup>-2</sup>, температуре 323...333 К.

**Результаты исследования и их обсуждение.** Состав композиционного анодного покрытия оказывает существенное влияние на кинетику анодного процесса при электролизе растворов  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Значительным фактором этого влияния являются адсорбционные свойства компонентов композиционного покрытия. Адсорбция сульфат ионов на поверхности  $\text{PbO}_2$  возрастает при потенциалах выше точки нулевого заряда (ТНЗ) [2].

Увеличение потенциала анода практически не сказывается на адсорбции сульфат ионов на оксиде титана (IV) и составляет  $2...3 \cdot 10^{-9}$  моль·см<sup>-2</sup> [3].

Для ОРТА доказано [4, 5], что увеличение содержания  $\text{TiO}_2$  приводит к торможению совмещенной с выделением хлора реакции выделения кислорода из хлоридных растворов.

Уменьшение содержания  $\text{PbO}_2$  и, соответственно, увеличение содержания  $\text{TiO}_2$  в композиционном анодном покрытии приводит к повышению анодного потенциала и поляризуемости анода (таблица).

Влияние состава композиционного анодного покрытия различно в зависимости от концентрации сульфатной кислоты, а значит и вида процессов, протекающих на аноде.

В условиях выделения кислорода на ОСТП (1 моль·дм<sup>-3</sup>  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) увеличение содержания  $\text{TiO}_2$  оказывает тормозящее влияние на анодный процесс.

Влияние содержания  $PbO_2$  в ОСТП на кинетические показатели анодного процесса

Содержание компонентов, мол. %		Концентрация $H_2SO_4$ , моль·дм <sup>-3</sup>				
		1,0		10,0		ВТ <sub>а.к.</sub> , %
$PbO_2$	$TiO_2$	<i>a</i> , В	<i>b</i> , В	<i>a</i> , В	<i>b</i> , В	
100	0	2,228	0,059	2,661	0,046	70
75	25	2,240	0,060	2,665	0,047	72
50	50	2,250	0,060	2,670	0,047	73
35	65	2,262	0,062	2,671	0,047	74
25	75	2,282	0,073	2,673	0,047	73
10	90	2,355	0,103	2,669	0,073	71

В условиях преимущественного выделения активного кислорода (10 моль·дм<sup>-3</sup>  $H_2SO_4$ ) увеличение содержания  $TiO_2$  до 75 мол. % не влияет на поляризуемость ОСТП, а увеличение содержания  $TiO_2$  до 65 мол. % даже повышает ВТ целевого продукта.

На рисунке приведена зависимость скорости анодного процесса от содержания  $PbO_2$  в композиционном анодном покрытии при  $E_a = 2,2$  В для 1 моль·дм<sup>-3</sup>  $H_2SO_4$  (кривая 1) и при  $E_a = 2,65$  В для 10 моль·дм<sup>-3</sup>  $H_2SO_4$  (кривая 2).

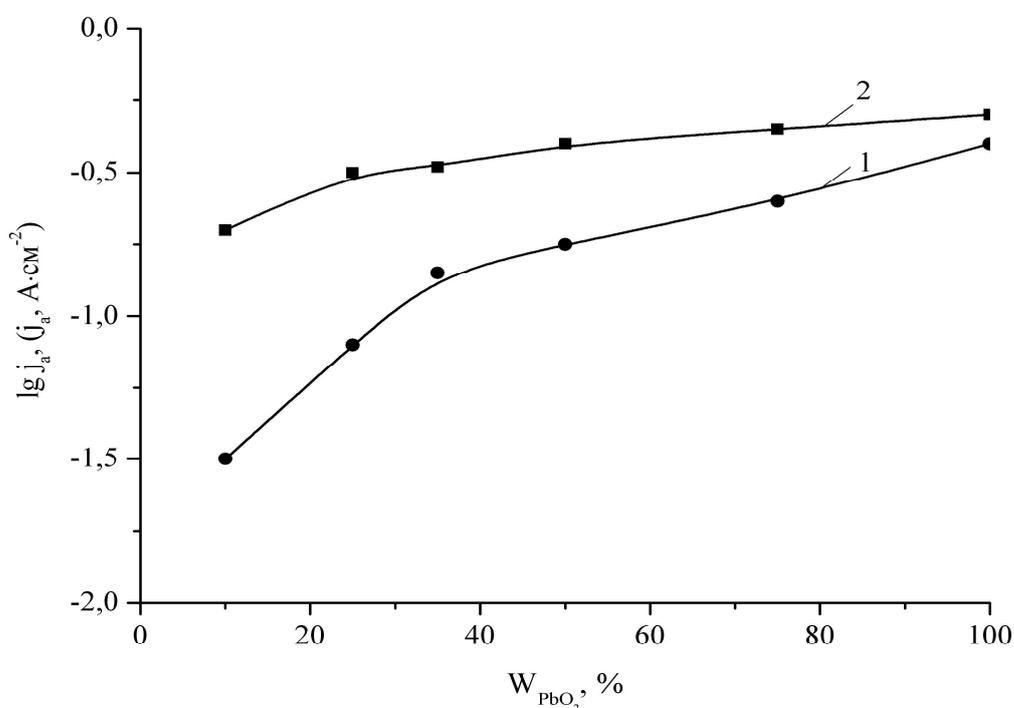


Рисунок – Влияние содержания  $PbO_2$  в композиционном анодном покрытии на скорость анодного процесса для растворов  $H_2SO_4$  с концентрацией (моль·дм<sup>-3</sup>):

1 – 1; 2 – 10.

Уменьшение содержания  $\text{PbO}_2$  в композиционном анодном покрытии приводит к торможению анодного процесса, но в случае выделения кислорода, при электролизе  $1 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$  (кривая 1), торможение более выражено, чем в случае протекания на аноде совмещенных процессов выделения кислорода и образования  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ , при электролизе  $10 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$  (кривая 2).

Видимо,  $\text{TiO}_2$  компонент ОСТП затрудняет рекомбинацию кислородсодержащих радикальных частиц в процессе образования молекулы кислорода на поверхности покрытия.

Влияние массовой доли  $\text{TiO}_2$  в композиционном оксидном свинцовом титановом покрытии на торможение выделения кислорода аналогично его влиянию, как компонента оксидного рутениевого титанового покрытия.

Значительное торможение скорости анодного процесса происходит при увеличении доли  $\text{TiO}_2$  компонента композиционного покрытия более 75 масс. %. Что можно объяснить уменьшением адсорбции ионов на ОСТП с высоким содержанием  $\text{TiO}_2$ .

Исследования адсорбции анионов сульфатной кислоты на ОРТА и  $\text{TiO}_2$  методом радиоактивных индикаторов показали, что прочность связи анионов сульфатной кислоты с поверхностью  $\text{TiO}_2$  значительно меньше аналогичного показателя 30 % ОРТА [4].

Однако ВТ образования  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ , при увеличении доли  $\text{TiO}_2$  компонента, даже несколько вырос (таблица), что говорит о преимущественной адсорбции на композиционном покрытии ионов сульфатной кислоты в сравнении с кислородсодержащими частицами.

### **Выводы.**

Приведенные зависимости указывают на селективность ОСТП по отношению к процессу образования  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  при электролизе концентрированных сульфатных растворов при высоких плотностях тока, в сравнении с процессом выделения кислорода из неконцентрированных растворов сульфатной кислоты во всем исследуемом диапазоне плотностей тока. Что позволяет управлять целевым процессом при электролизе сульфатных растворов на ОСТП.

Оптимальным составом ОСТП для электролиза сульфатных растворов является соотношение компонентов (мол. %):  $\text{PbO}_2 - 50$ ,  $\text{TiO}_2 - 50$ .

**Список литературы:** 1. Yaning Z. Preparation and application of PbO<sub>2</sub> electrodes / Z. Yaning, W. Yazhen, L. Jindun // Inorganic Chemicals Industry. – 2006. – Vol. 38, № 10. – P. 8 – 11. 2. Кокарев Г.А. Интерпретация результатов измерения импеданса двуокисносвинцового электрода в растворах серной кислоты / [Г.А. Кокарев, Н.Г. Бахчисарайцян, А.Н. Смирнова, Г.И. Медведев] // Труды МХТИ. – 1967. – Вып. 54. – С. 169 – 175. 3. Веселовский В.И. Механизм процессов электрохимического синтеза при высоких кислородных потенциалах / [В.И. Веселовский, А.А. Раков, Э.В. Касаткин, А.А. Яковлева] // Адсорбция и двойной электрический слой в электрохимии. – М.: Наука, 1972. – С. 132 – 170. 4. Городецкий В.В. Кинетика и механизм разряда-ионизации хлора на окисных рутениево-титановых электродах / В.В. Городецкий, С.В. Евдокимов, Я.М. Колотыркин // Итоги науки и техники. – М.: ВИНТИ, 1991. – (Серия «Электрохимия»). – Т. 34. – 1991. – С. 84 – 153. 5. Бунэ Н.Я. Кинетика побочного электродного процесса выделения кислорода на ОРТА из хлоридных растворов / Н.Я. Бунэ, Г.А. Шилева, В.В. Лосев // Электрохимия. – 1977. – Т. 13, № 10. – С. 1540 – 1546.

Поступила в редколлегию 14.03.11

УДК 621.357

**О.О. СМИРНОВ**, аспирант, НТУ «ХП»,  
**Г.Г. ТУЛЬСЬКИЙ**, докт. техн. наук, проф. НТУ «ХП»,  
**О.Ю. БРОВІН**, канд. техн. наук, наук. співроб. НТУ «ХП»,  
**Т.П. КУЛІКОВА**, пров. інж. НТУ «ХП»,

## **ВПЛИВ pH НА КІНЕТИКУ АНОДНОГО ПРОЦЕСУ ПРИ ЕЛЕКТРОЛІЗІ ВОДНОГО РОЗЧИНУ ХЛОРИДУ НАТРІЮ**

Розглянуто вплив pH на перебіг електрохімічного синтезу водних розчинів активного хлору. Визначені умови утворення ClO<sub>2</sub>, що мають місце при мембранному електролізі водного розчину NaCl. Досліджено зміну pH аноліту в залежності від часу електролізу. Визначені оптимальні анодні потенціали та діапазон pH при електрохімічному утворенні діоксиду хлору.

Рассмотрено влияние pH на протекание электрохимического синтеза водных растворов активного хлора. Определены условия образования ClO<sub>2</sub>, которые имеют место при мембранном электролизе водного раствора NaCl. Исследовано изменение pH анолита в зависимости от времени электролиза. Определены оптимальные анодные потенциалы и диапазон pH при электрохимическом образовании диоксида хлора.

The impact pH on to direction of electrochemical synthesis of water solutions of active chlorine is considered. The condition formations of ClO<sub>2</sub> at membrane electrolysis of water solution NaCl are certain. It is change pH at time dependence electrolysis is investigated. Optimal anodic voltage and a range pH are determined at electrochemical formation of dioxide of chlorine.