Igor Prlina

Uticaj ultrazvuka na dobijanje ozona elektrolitičkim metodom

U ovom istraživanju određivan je uticaj delovanja ultrazvuka na dobijanje ozona elektrolitičkim putem. Elektrolizovan je tromolaran rastvor sumporne kiseline uz upotrebu platinske i grafitne elektrode. Jodometrijom je određena koncentracija ozona u rastvoru sumporne kiseline nakon elektrolize različitog trajanja: od 5; 7,5; 15; 60 i 180 minuta, uz delovanje ultrazvuka i bez njega. Utvrđeno je da je vrednost koncentracije zasićenja rastvora ozonom veća bez delovanja ultrazvuka nego uz njegovo dejstvo. Utvrđeno je da je pri manjim vremenima trajanja elektrolize koncentracija ozona u rastvoru veća uz ultrazvuk nego bez njega. Maksimalna razlika koncentracija ozona u rastvoru uz delovanje ultrazvuka i bez njega ostvarena je pri oko 6 minuta trajanja elektrolize. Upotreba ultrazvuka tokom prvih 6 minuta elektrolize skraćuje vreme potrebno za postizanje koncentracije zasićenja rastvora ozonom bez upotrebe ultrazvuka. Ukupna ušteda vremena iznosi oko 5 minuta, što predstavlja oko 8.5% ukupnog vremena. S obzirom na to da do povećanja efikasnosti dobijanja ozona dolazi zbog smanjenja elektrodne zasićenosti delovanjem ultrazvukom, pretpostavlja se da je količina nastalog nerastvorenog ozona u gasovitom agregatnom stanju veća uz delovanje ultrazvuka nego bez njega pri bilo kojoj dužini trajanja elektrolize.

Uvod

Ozon je alotropska modifikacija kiseonika. Sastoji se od tri atoma kiseonika. Pri normalnim uslovima on je gas bledo ljubičaste boje i karakterističnog mirisa dok je u većim koncentracijama otrovan po ljudski organizam. Ozon se najčešće dobija iz dvoatomskog kiseonika, i to se iz tri zapremine O_2 dobijaju dve zampremine O_3 . Ravnoteža reakcije je znatno pomerena ka dvoatomskom kiseoniku (konstanta ravnoteže je reda veličine 10-54 dm³/mol), pa je udeo ozona praktično zanemarljiv. Iako je reakcija endotermna, zagrevanje ne pogoduje dobijanju ozona. Međutim, ako energiju dovodimo u vidu električne ili radijacione energije, ravnoteža se naglo pomera u smeru stvaranja ozona (Ostojić 2006).

Igor Prlina (1990), Beograd, Slovenska 36, učenik 4. razreda Zemunske gimnazije

MENTOR: dr Dragan Manojlović, Hemijski fakultet

Hemijski fakultet Univerziteta u Beogradu Ozon je jako oksidaciono sredstvo koji ima oksidacioni potencijal 2.07 V. Njegov oksidacioni potencijal je veći od oksidacionog potencijala vodonik peroksida (1.77 V), a manji od oksidacionog potencijala fluora (3.03 V). Međutim, razlaganjem ozona, naročito pod dejstvom UV svetlosti, nastaju *OH radikali, čiji je oksidacioni potencijal 2.80 V, pa se na taj način može povećati njegova efikasnost.

Dezinfekciono dejstvo ozona se zasniva na razgradnji lipida ćelijskih membrana bakterija. Zbog ovih osobina, ozon ima sve veću praktičnu primenu pri prečišćavanju voda i sve se više koristi u svetu, kao i kod nas.

Glavne metode za dobijanja ozona su:

u laboratorijskim uslovima:

- termičko dobijanje;
- delovanje ultraljubičastog i radioaktivnog zračenja;
- elektroliza vodenog rastvora H₂SO₄;
- zagrevanje kalijum-perhlorata;
- električno pražnjenje;

u industrijske svrhe:

- fotohemijsko dobijanje;
- elektrolitičko dobijanje;
- radiohemijsko dobijanje;
- električno pražnjenje.

U laboratoriji, ozon može da se proizvede elektrolizom sumporne kiseline uz grafitnu i platinsku elektrodu. Reakcije koje se odvijaju su:

$$3H_2O \rightarrow O_3 + 6H^+ + 6e^-, \Delta E_0 = -1.53 \text{ V}$$

 $6H^+ + 6e^- \rightarrow 3H_2, \Delta E_0 = 0 \text{ V}$

U zbirnoj reakciji, tri mola vode daju tri mola vodonika i jedan mol ozona.

Takođe se odvija i konkurentna reakcija nastajanja dvoatomskog kiseonika:

$$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-, \Delta E_0 = -1,23 \text{ V (Ibanez et al. 2005)}.$$

Cilj ovog rada je određivanje uticaja ultrazvuka na dobijanje ozona elektrolitičkim putem. Kako je elektrolitički metod jedan od zastupljenijih pri proizvodnji ozona, povećanje prinosa ozona povećava ekonomičnost procesa.

Materijal i metode

Ozon je dobijan elektrolizom tromolarnog rastvora sumporne kiseline, pri naponu od približno 7 V i jačini struje od oko 3.25 A. Korišćen je izvor struje Sinometer DC power supply HY3005D. Kao katoda upotrebljena je platinska elektroda, a kao anoda grafitna elektroda. Tokom elektrolize održavana je konstantna temperatura. Posuda za elektrolizu bila je zatvorena u cilju zadržavanja gasovitog ozona u sistemu. Proces

elektrolize trajao je po 5, 7.5, 15, 30, 60 i 180 minuta. Količina rastvorenog ozona određivana je jodometrijskom metodom. Količina ozona nije određivana neposredno po završetku elektrolize. Titracija je rađena pet minuta po završetku elektrolize, kako bi se koncentracija ozona u rastvoru stabilizovala. Količina ozona određivana je za celokupan rastvor (a ne samo u alikvotu) kako bi se izbegla greška koja bi nastala kao posledica postojanja gradijenta koncentracije ozona usled elektrolize. Potom je postupak ponovljen, uz izlaganje elektrolitičke ćelije delovanju ultrazvuka konstantne frekvencije od 43 kHz dobijenog pomoću L&R ultrasonics quantrex 210H.

Rezultati i diskusija

Na osnovu eksperimentalnih rezultata određena je zavisnost koncentracije rastvorenog ozona u elektrolizovanom rastvoru u zavisnosti od vremena, sa ultrazvukom i bez njega.

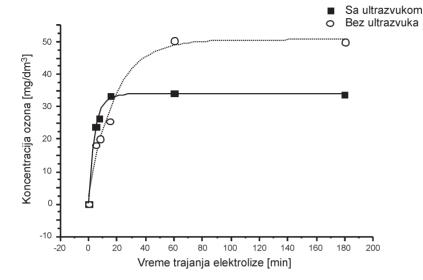
Rezultati su dati u tabeli 1 i na slici 1. Na osnovu podataka sa slike 1 određena je razlika koncentracija uz dejstvo ultrazvuka i bez njega. Vrednosti razlika date su na slici 2.

Tabela 1. Koncentracija rastvorenog ozona u zavisnosti od trajanja elektrolize [mg/L]

dužina trajanja elektrolize	bez ultrazvuka	sa ultrazvukom
5 minuta	18.24	23.61
7,5 minuta	20.16	26.40
15 minuta	25.60	33.22
60 minuta	50.40	34.08
180 minuta	50.01	33.6

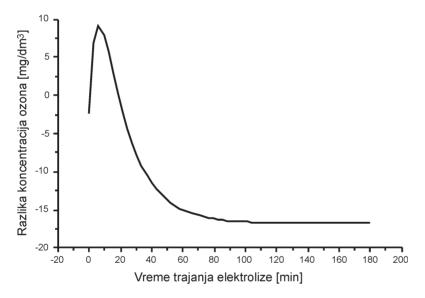
Na osnovu podataka prikazanih na slici 1 primećuje se da koncentracija ozona i uz ultrazvuk i bez njega raste eksponencionalno sa vremenom sve do pojave zasićenja rastvora ozonom i uspostavljanja konstantne maksimalne koncentracije. Pojava zasićenja rastvora se javlja ranije sa ultrazvukom nego bez njega, usled toga što je koncentracija zasićenja ozonom manja uz ultrazvuk nego bez njega, kao i bržeg rasta koncentracije rastvorenog ozona uz ultrazvuk.

Na osnovu podataka prikazanih na slici 2 primećuje se da razlika koncentracija sa ultrazvukom i bez njega raste sa vremenom, sve do dostizanja maksimalne vrednosti razlike od 9.02 mg/dm³, pri oko 6 minuta trajanja elektrolize. Tad razlika naglo opada, te je pri većim vrednostima vremena elektrolize koncentracija ozona bez ultrazvuka veća od koncentracije uz ultrazvuk.



Slika 1. Koncentracija rastvorenog ozona u zavisnosti od trajanja elektrolize

Figure 1.
Concentration of soluted ozone depending on duration of electrolysis; black square – with ultrasound; white circle – without ultrasound;



Slika 2. Razlike koncentracija ozona sa i bez dejstva ultrazvuka

Figure 2. Difference between ozone concentration with and without using ultrasound

Elektrolizom bez ultrazvuka potrebno je približno 5 minuta više da se dostigne koncentracija ozona dobijenog uz dejstvo ultrazvuka posle 6 minuta elektrolize. S obzirom da je za postizanje zasićenja bez upotrebe ultrazvuka potrebno oko 60 min, upotreba ultrazvuka tokom prvih 6 minuta smanjuje potrebno vreme trajanja elektrolize za oko 8.5 posto.

Smatra se da do razlike u koncentracijama zasićenja sa i bez ultrazvuka dolazi zbog smanjene rastvorljivosti ozona u prisustvu ultrazvuka, jer ultrazvuk istiskuje gas iz rastvora. Ultrazvuk izaziva pojavu mikrokavitacija koje implodiraju u rastvoru, lokalno podižući temperaturu znatno iznad tačke ključanja vode. To dovodi do oslobađanja molekula

ozona, od kojih se samo deo ponovo rastvori pri putu ka površini (Dumić i Baljozović 2007).

Pretpostavlja se da do pozitivnog efekta ultrazvuka na dobijanje ozona dolazi usled prezasićenosti elektrode na koju ne deluje ultrazvuk. Upotreba ultrazvuka povećava prinos elektrolize usled smanjenja elektrodene zasićenosti, pojave da gas adsorbovan na radnu površinu elektrode onemogućava kontakt između elektrode i drugih elektroaktivnih čestica, na taj način onemogućujući elektrohemijsku redoks reakciju. Upotreba ultrazvuka umanjuje ovaj efekat, tako što delovanje ultrazvuka istiskuje gas adsorbovan na elektrodu, povećavajući efektivnu radnu površinu. Pojava elektrodne prezasićenosti ne prestaje pri zasićenju rastvora ozonom, pa se pretpostavlja da se daljom upotrebom ultrazvuka, i posle ostvarenja zasićenja u rastvoru, oslobodi više gasovitog ozona nego bez ultrazvuka posle zasićenja.

Zaključak

Na osnovu rezultata može se zaključiti da ultrazvuk deluje povoljno na dobijanje rastvorenog ozona elektrohemijskim putem, do postizanja zasićenja rastvora ozona. Uticaj ultrazvuka najpovoljniji je ukoliko traje do šestog minuta elektrolize, kada je razlika koncentracija ozona u rastvoru uz delovanje ultrazvuka i bez njega maksimalna. Tad se postiže ukupna ušteda vremena od oko 5 minuta, odnosno 8.5% ukupnog vremena elektrolize potrebnog za dostizanje zasićenja rastvora ozonom. Pretpostavlja se da i nakon zasićenja ultrazvuk deluje povoljno na prinos izdvojenog gasovitog ozona.

Literatura

- Dumić A., Baljozović M. 2007. Uticaj ultrazvuka na elektrohemijsko izdvajanje vodonika na različitim elektrodama. *Petničke sveske*, **61**: 231
- Ibanez J. G., Mayen-Mondragon R., Moran-Moran M. T. 2005. Laboratory Experiments on the Electrochemical Remediation of the Environment. Part 7: Microscale Production of Ozone. *Journal of Chemical Education*, 82: 1546.
- Kuraica M. M., Obradović B. M., Manojlović D., Ostojić D. R., Purić J. 2004. Ozonized Water Generator Based on Coaxial Dielectric-Barrier-Discharge in Air. Vacuum, 73: 705.
- Ostojić D. R. 2006. Primena novog tipa ozonizatora sa dielektričnim-barijernim pražnjenjem za tretman sirove i otpadne vode. Magistarski rad, Hemijski fakultet Univerziteta u Beogradu, Studentski trg 12-16, 11000 Beograd.

Effect of Ultrasound on Production of Ozone by Electrolytic Method

The effect of ultrasound on the production of ozone was determined in this research. Electrolysis was conducted on sulphuric acid 3 mol/dm³ solutions, at a voltage of approximately 7 V and current intensity of approximately 3.25 A, using platinum and graphite electrodes. The concentration of ozone in sulphuric acid solution was determined by iodometry, after 5, 7.5, 15, 60 and 180 minutes of electrolysis, with and without using ultrasound (Figure 1). It was determined that the value of concentration of ozone solution saturation is greater without using ultrasound than with it. It is determined that the ozone concentration in the solution is greater with than without using ultrasound at shorter times of electrolysis. The difference of ozone concentration in the solution with and without using ultrasound is greatest at approximately 6 minutes of electrolysis (Figure 2). It is assumed that the difference between saturation concentration with and without using ultrasound is the result of decreased ozone solubility when ultrasound is applied, as ultrasound thrusts ozone out of the solution. Ultrasound causes microcavities which implode in the solution, significantly raising temperature locally. It causes ozone molecules to leave the solution, of which only a small quantity resolutes on their way to surface. It is pressumed that the possitive effect of ultrasound on the production of ozone is the result of electrode oversaturation, when ultrasound is not applied. Using ultrasound increases the electrolysis yield as the result of decreased electrode saturation, a phenomenon occuring when gas is adsorbed on the active surface of the electrode, preventing contact between the electrode and other electroactive particles and the related redox chemical reaction. Using ultrasound decreases this effect by thrusting adsorbed gas away from the electrode, therefore increasing the effective active surface. Using ultrasound during the first 6 minutes of electrolysis shortens the time needed for achieving the concentation of ozone solution saturation without using ultrasound. The total time saved is approximately 5 minutes, which is about 8.5% of the total time. Therefore, electric energy consumption is reduced, and the process efficiency is increased. Since the increased efficiency of the production of ozone is the result of electrode saturation being decreased by using ultrasound, it is assumed that the quantity of unsoluted ozone in gas aggregate state is greater with using ultrasound than without it at any given electrolysis length.

