

удалось увеличение теплообмена стабилизированного участка на 12 %, а гидравлических сопротивлений на 9 %.

При увеличении количества коронирующих электродов постоянной длины на стабилизированном участке от одного до трех, коэффициент теплоотдачи возрастал от 18 % для одного электрода и до 58 % для трех электродов; гидравлические сопротивления соответственно возрастали от 10 % до 40 %.

С увеличением длины электродов интенсифицирующее действие электрического поля на теплообмен и гидравлические сопротивления также возрастает.

Результаты опытов показывают, что увеличение поверхности коронирования способствует большей интенсификации теплообмена.

Интенсифицирующее действие электрического поля наблюдается в определенном интервале напряжения. Нижний предел напряжения, подаваемого на электроды, характеризуется появлением коронирования. Верхним пределом является переход коронного разряда в пробой, напряжение при этом падает.

Учитывая малый расход электроэнергии, подаваемой на электроды, указанный способ интенсификации теплообмена может быть применен в некоторых характерных процессах.

#### ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА И КИНЕТИКИ ПРОЦЕССОВ РАЗРЯДА-ИОНИЗАЦИИ МЫШЬЯКА НА ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОДАХ

Н.А.Вейц, А.А.Каплин, А.Г.Стромберг

Целью работы являлось определение кинетических параметров процессов разряда ( $\alpha$ ,  $K_{S_2}$ ) и ионизации ( $\beta$ ,  $K_{S_1}$ ) мышьяка в солянокислой среде на твердых электродах, определение состава комплексов, преобладающих в растворе и непосредственно разряжающихся на электроде. Для расчета использованы соотношения, вытекающие из уравнений для потенциалов катодного / 1 / и анодного / 2 / пиков в комплексобразующей среде.

В качестве индикаторных использованы графитовый, платиновый и золотой электроды. Электрод сравнения - нас. к.э.

Коэффициенты переноса процесса разряда ( $\alpha$ ) мышьяка определяли по зависимости потенциалов катодных пиков ( $\varphi_{n,k}$ ) от

скорости изменения потенциала ( $W$ ) и по разности потенциалов катодных пиков и полупиков ( $\varphi_{n, k/2}$ ) / 1,3 /:

$$\alpha = \frac{2,3RT}{nF} \cdot \frac{\partial \lg W}{\partial \varphi_{n,a}}, \quad \alpha = \frac{0,048}{n(\varphi_{n, k/2} - \varphi_{n, k})}$$

Коэффициенты переноса процесса ионизации ( $\beta$ ) мышьяка определяли по зависимости потенциалов анодных пиков ( $\varphi_{n,a}$ ) от скорости изменения потенциала и по разности потенциалов точек перегиба анодной поляризационной кривой ( $\Delta \varphi_{\text{пер}} = (\varphi_2 - \varphi_1) / 2,4$ ):

$$\beta = \frac{2,3RT}{nF} \cdot \frac{\partial \lg W}{\partial \varphi_{n,a}}, \quad \beta = \frac{1,87RT}{nF \Delta \varphi_{\text{пер}}}$$

Значения коэффициентов  $\alpha$  и  $\beta$ , определенные различными методами, удовлетворительно совпадают. Показано, что кинетические параметры электрорастворения мышьяка зависят от материала электрода и от природы элементов, совместно разряжающихся с мышьяком (табл. I).

Таблица I

Электрод	Au	Pt	Графит	Графит в присутствии элементов					
				Cu	Au	Cd	Pb	Pt	Pd
$\beta \cdot n$	0,9	0,6	0,96	0,96	0,9	0,7	0,6	0,6	0,9

С использованием критериев, предложенных Брайниной / 4 /, показано, что процесс электроокисления мышьяка необратим.

Число электронов, участвующих в процессе ионизации мышьяка, определено методом "стандартной площади" / 5 / в варианте, предложенном в работе / 6 /. В качестве "стандартных" элементов нами использованы  $Vi$  и  $Cu$ . Из сравнения площадей под анодными пиками  $As$ ,  $Vi$  и  $Cu$  на золотом электроде рассчитана величина  $n$  для процесса окисления  $As$ , равная трем.

С целью определения состава комплексов, преобладающих в солянокислом растворе и непосредственно участвующих в электродных процессах, изучены зависимости равновесного потенциала ( $\varphi_p$ ), потенциалов анодных ( $\varphi_{n,a}$ ) и катодных ( $\varphi_{n,k}$ )



пиков от логарифма концентрации ионов водорода и хлора. Влияние рН раствора изучено в интервале рН = 7 ± (-0,9) на золотом и платиновом электродах при концентрации ионов мышьяка 1 · 10<sup>-3</sup> г-ион/л. Для поддержания постоянной ионной силы  $\mathcal{J} = 4$  опыты проводились в растворе xM HCl + (4 - x)M RbCl. Потенциометрические измерения проведены с помощью высокоомного рН-метра в герметичной ячейке в среде аргона ввиду экспериментально установленного факта окисления мышьяка в равновесных условиях и перехода его в раствор с поверхности электрода.

Наличие на графике зависимости  $\varphi_p$ -рН нескольких участков с различным тангенсом угла наклона указывает на то, что состав комплексов мышьяка меняется в изученном интервале рН.

Влияние ионов хлора изучено при рН = 5; 2; -0,6. Постоянная ионная сила (соответственно 10<sup>-5</sup>, 10<sup>-2</sup> и 4) поддерживалась с помощью HClO<sub>4</sub>.

На основе анализа экспериментальных зависимостей определены порядки реакций восстановления ( $q_2$ ), ионизации ( $q_I$ ) мышьяка по водород- и хлорид-ионам и число лигандов (p), входящих в состав комплекса, преобладающего в растворе

$$q_1 = \frac{v n F}{2,3 RT} \left( - \frac{\partial \varphi_{n,a}}{\partial \lg C_{Cl}} \right)$$

$$-(p - q_2) = \left( \frac{\partial \varphi_{n,k}}{\partial \lg C_{Cl}} \right) \frac{\mathcal{L} n F}{2,3 RT}, \quad -p = \left( \frac{\partial \varphi_p}{\partial \lg C_{Cl}} \right) \frac{n F}{2,3 RT}$$

Результаты представлены в табл 2.

Таблица 2

Число лигандов	рН = 3 ± 0		рН = 0 ± -0,9	
	Cl-	OH-	Cl-	OH-
p	-	3	3	-
$q_I$	-	1	-	-
$q_2$	-	2	-	2

Проведенные исследования позволяют предложить следующий механизм процессов разряда и ионизации мышьяка в соляной кислоте.

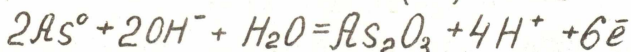
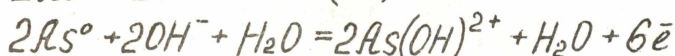
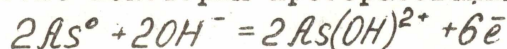
В области  $\text{pH} = 3 + 0$ :

равновесие в растворе:  $\text{H}_3\text{AsO}_3 \rightleftharpoons \text{As}(\text{OH})_2^+ + \text{OH}^-$  ;

процесс разряда:  $\text{As}(\text{OH})_2^+ + 3\bar{e} \rightarrow \text{As}^0 + 2\text{OH}^-$  ;

процесс ионизации:  $\text{As}^0 + \text{OH}^- \rightarrow \text{As}(\text{OH})^{2+} + 3\bar{e}$

После некоторых преобразований



получаем уравнение



для которого приводится / 7 / значение стандартного потенциала

$\varphi^0 = +0,234$  в (н.в.э.) и  $\varphi_p = \varphi^0 - 0,05 \text{ pH}$ . Экспериментально

нами получена аналогичная зависимость  $\varphi_p$  от  $\text{pH}$  раствора:

$$\frac{\partial \varphi_p}{\partial \text{pH}} = -0,05. \quad \varphi_{\text{опыт.}}^0 = +0,309 \text{ в ( в пересчете на н.в.э.)}.$$

Можно предполагать, что устанавливается равновесие  $\text{As} / \text{As}_2\text{O}_3$ .

Подтверждением этому служит тот факт, что  $\varphi_p$  практически не зависит от концентрации ионов мышьяка в растворе в этой области  $\text{pH}$ .

Для области  $\text{pH} = 0 + - 0,9$  предлагается следующий механизм:

равновесие в растворе:  $\text{AsCl}_3 \rightleftharpoons \text{As}^{3+} + 3\text{Cl}^-$  ;

процесс разряда:  $\text{As}(\text{OH})_2^+ + 3\bar{e} \rightarrow \text{As}^0 + 2\text{OH}^-$  ;

процесс ионизации:  $\text{As}^{3+} + 3\bar{e} \rightarrow \text{As}^0$ .

Относительно механизма процессов разряда и ионизации мышьяка в области  $\text{pH} = 7 + 3$  однозначный вывод сделать затруднительно.

Экспериментальные данные указывают на независимость равновесного потенциала, потенциалов катодных и анодных пиков как от концентрации ионов  $\text{H}^+$ , так и от концентрации ионов  $\text{Cl}^-$ .

Вполне возможно, что в этой области существует совершенно другое равновесие, так как  $\varphi_p$ ,  $\varphi_{\text{па}}$ ,  $\varphi_{\text{пк}}$  при переходе от этой области  $\text{pH}$  к области  $\text{pH} = 3 + 0$  меняются скачкообразно.

На основании полученных данных оценены величины констант скорости разряда ( $K_{S_2}$ ) и ионизации ( $K_{S_1}$ ) мышьяка при  $\text{pH} = 2$  на золотом электроде.

$$\lg K_{S_2} = 1,14 + \frac{1}{2} \lg(D \alpha n W) + (p - q_2) \lg C_{\Omega} + \frac{\alpha n F}{2,3RT} (\varphi_{\text{н.к.}} - \varphi^0);$$



$$\lg K_{S_1} = \lg \frac{B W}{S a_{\infty} \gamma R T} - \frac{B n F}{2,3 R T} (\varphi_{n,a} - \varphi^0) - q_1 \lg C_{Cl} ;$$

$$K_{S_2} = 1 \cdot 10^{-10} \text{ см/сек} ; K_{S_1} = 7 \cdot 10^{-8} \text{ см/сек}.$$

Рассчитанные значения констант указывают на необратимость процессов разряда-ионизации мышьяка в исследуемых условиях.

#### Литература

1. А.Г.Стромберг, Л.Н.Попова. Электрохимия, 4, 39, 1968.
2. Н.А.Колпакова. Диссертация, ТПИ, Томск, 1968.
3. H. Matsuda, *Jayabe, Z. Elektrochem*, 63, II64, 1959.
4. Ж.З.Брайнина. Инверсионная вольтамперометрия твердых фаз. М., "Химия", 1972.
5. Э.А.Захарова. Изв. ТПИ, I28, 53, 1964.
6. Э.К.Спирин. Диссертация, ТПИ, Томск, 1965.
7. Pourbaix M, *Atlas d'equilibres electrochimiques Paris*, 1963.

### СГЛАЖИВАНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТА НА ОСНОВЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ НЕПАРАМЕТРИЧЕСКОГО ПОДХОДА

А.И.Рубан

В задачах исследования химико-технологических объектов неотъемлемой частью является сглаживание результатов эксперимента, т.е. построение регрессионных зависимостей между переменными. Для этих целей обычно используют метод наименьших квадратов (МНК). Однако он имеет ряд существенных ограничений, сужающих область его применения.

В данной работе предложен общий подход к сглаживанию результатов эксперимента. Он более универсален, чем МНК, и приводит к сравнительно простым вычислительным алгоритмам.

#### 1. Постановка задачи.

Считаем, что имеется система случайных переменных  $Y, X_1, \dots, X_k$ , связанных между собой неизвестной статической зависимостью. Необходимо на основе экспериментальных данных

$$\begin{array}{l} y_1, x_{11}, \dots, x_{1k}, \\ y_2, x_{21}, \dots, x_{2k}, \\ \dots \dots \dots \dots \dots \dots \\ y_n, x_{n1}, \dots, x_{nk}, \end{array} \quad (I.I)$$