

А.В. АНТОНОВ, инж. III кат., СКТБ ФЭД, Харьков

ТЕХНОЛОГИЯ ПОКРЫТИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ОСНОВЫ ДИОКСИДОМ СВИНЦА ИЗ ЩЕЛОЧНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

Исследован процесс электроосаждения диоксида свинца из щелочного комплексного электролита. Для предотвращения образования донных отложений предложено привести электролит в процессе осаждения в контакт с поверхностью металлического свинца. Для повышения стойкости покрытия предложено ввести в состав электролита добавку силиката натрия в концентрации $0,01 \dots 0,02$ моль/дм³. Проведены успешные ресурсные испытания анодного покрытия, осажденного без защитного подслоя непосредственно на легированную сталь, в нейтральных и слабощелочных растворах сульфата и хлорида натрия. Полученное покрытие может использоваться в качестве анодного материала в нейтральных и слабощелочных средах.

Ключевые слова: диоксид свинца, электроосаждение, аноды, биполярные электроды.

Широкое внедрение электрохимических технологий водоподготовки и водоочистки тормозится из-за отсутствия малоизнашиваемых анодов на основе неблагородных и доступных материалов. Высокие показатели в указанных процессах имеет оксид свинца (IV). Однако, вследствие своей хрупкости, это вещество может использоваться только в качестве функционального покрытия на инертном токоподводе. Электроосажденный оксид свинца (IV) имеет ряд ценных свойств, которые позволяют использовать его заменителем платины в качестве нерастворимого анода в ряде процессов электрохимического синтеза [1]. К этим свойствам относят химическую стойкость в агрессивных растворах, высокую электропроводимость металлического типа, способность к созданию композиционных материалов, простоту получения. Замечено что диоксидносвинцовые аноды в сравнении с платиновыми являются конкурентоспособными, а в некоторых процессах неорганического и органического синтеза – даже более эффективными. В настоящее время есть острая потребность в биполярных электродах с анодным покрытием на основе оксида свинца (IV) для электрохимической обработки водных растворов. Поэтому, разработка технологии получения биполярных электродов с анодным покрытием из оксида свинца (IV), которые были бы пригодны для электролиза щелочных, нейтральных и слабо кислых водных растворов, является актуальным заданием, направленным на разработку новых и совершенствовании

© А.В. Антонов, 2012

существующих технологий водообработки и электросинтеза в промышленности.

Использованию диоксида свинца в качестве стойкого анодного покрытия конструкционных материалов посвящены последние работы Г.Г. Тульского с соавт. [2], А.Б. Величенко с соавт. [3, 4]. Показаны высокая химическая стойкость диоксида свинца и каталитические свойства этого материала по отношению к процессу выделения кислорода. Также установлено, что электроосаждением из кислых электролитов (нитратного и метансульфонового) возможно получить устойчиво работающее анодное покрытие вентильных металлов (титана и др.), защищенных тонким подслоем благородных металлов или их оксидов. В то же время, щелочные электролиты позволяют осаждать компактные ненапряженные покрытия диоксида свинца, обладающие металлическим блеском, на основу из конструкционных материалов (никель, нержавеющая сталь) [5]. Однако растворы для получения таких осадков отличаются нестабильностью при электролизе. После протекания через щелочные электролиты $4 \dots 7$ а-ч/дм³ электричества из раствора начинается выделение донных отложений кирпично-красного цвета, резко ухудшающих качество анодного оксидного покрытия.

В исследованиях были использованы стандартные методы исследования электрохимических процессов, катетометрическая методика определения внутренних напряжений в осадке диоксида свинца, а также авторская методика определения концентрации плюмбатов в щелочных электролитах [6].

Исследованы внутренние механические напряжения в покрытии оксида плюмбума (IV), которое было получено из нитратного и щелочных электролитов. Установлено, что при анодной плотности тока $1 \dots 2$ А/дм² образуются ненапряженные осадки анодного покрытия из щелочных плюмбитного и комплексного трилонатного электролитов (рис. 1). Использование нитратного электролита не позволяет получить ненапряженные осадки PbO₂ (рис. 2). Добавление SiO₂ в количестве до 0,04 г-экв/дм³ не увеличивает механическую напряженность осадков оксида свинца (IV), не ухудшает рассеивающую способность электролитов, однако существенно улучшает технологические свойства катодного осадка металлического свинца, который образуется при электроосаждении PbO₂ в качестве отхода (рис. 3).

Путем снятия циклических вольт-амперных поляризационных кривых анодного процесса, установлено, что электроосаждение оксида свинца (IV) про-

исходит непосредственно путем электрохимического окисления на аноде ионов HPbO_2^{2-} . Материал токоподвода практически не влияет на процесс электроосаждения оксида свинца (IV). В ходе экспериментов установлено, что щелочные электролиты имеют высокую рассеивающую способность, которая для трилонатного электролита приближается к 80 % (рис. 4).

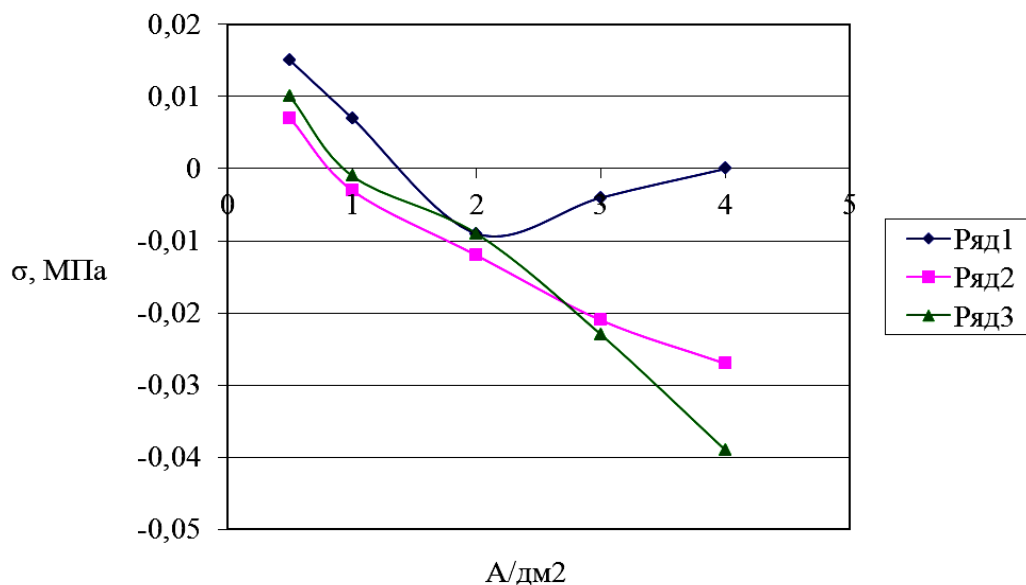


Рис. 4. Зависимость напряжения σ , МПа, полученных из щелочных электролитов, от плотности тока i , А/дм^2 : 1 – плюмбитный электролит; 2 – щелочной электролит на основе ЭДТА; 3 – щелочной электролит на основе ЭДТА с добавкой 0,015 М силиката натрия.

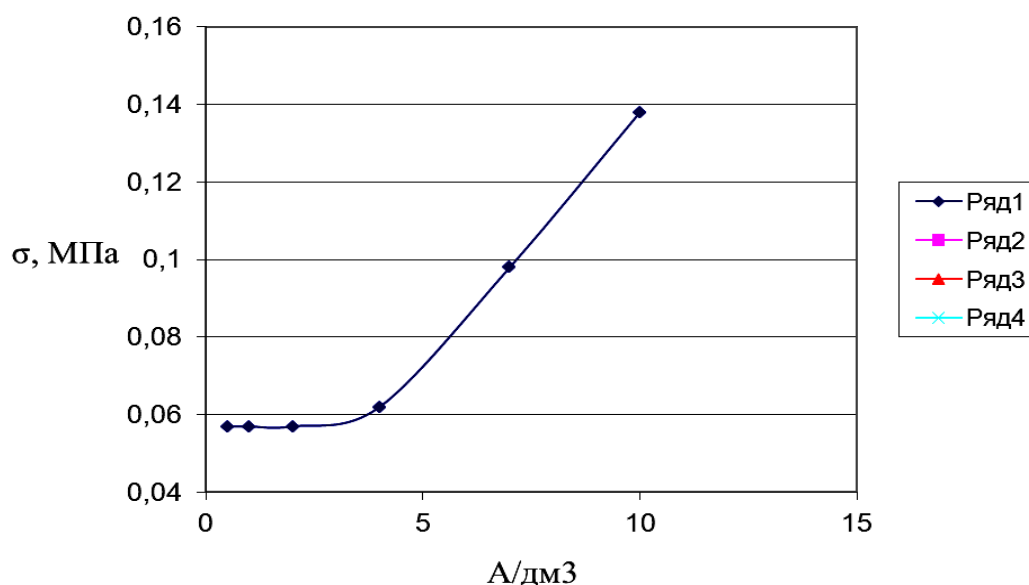


Рис. 5. Зависимость напряжения σ , МПа, полученных из нитратного электролита, от плотности тока i , А/дм^2 .

Известно, что при электроосаждении оксида свинца (IV) из щелочных электролитов происходит образование донных отложений за счет накопления плюмбатов в электролитах. Растворенные соединения четырехвалентного свинца образуются на аноде при протекании электрического тока в процессе электроосаждения покрытия, а также попадают в электролит при подпитке его техническим оксидом свинца (II), содержащим определенное количество плюмбатов.

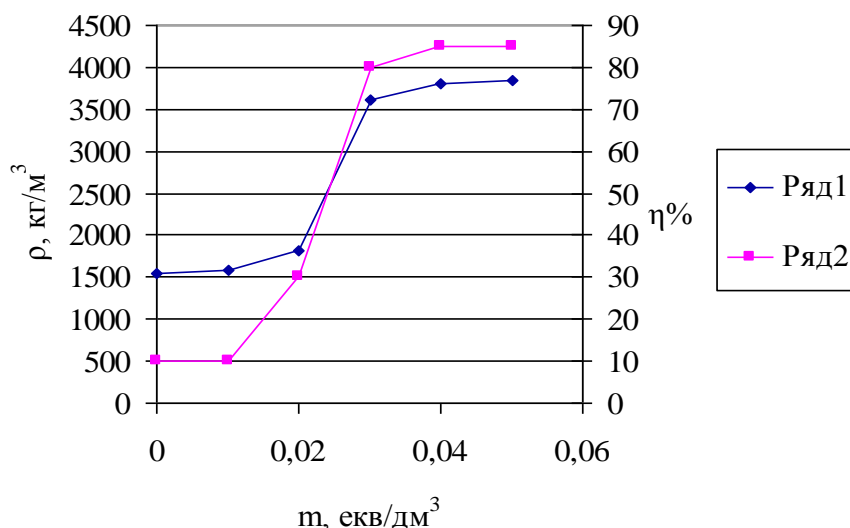


Рис. 3 – Зависимость насыщенной плотности ρ , кг/м³ (1) и выхода слитка свинца η , % (2), при переплавке катодного осадка от концентрации SiO_2 , m , моль/дм³.

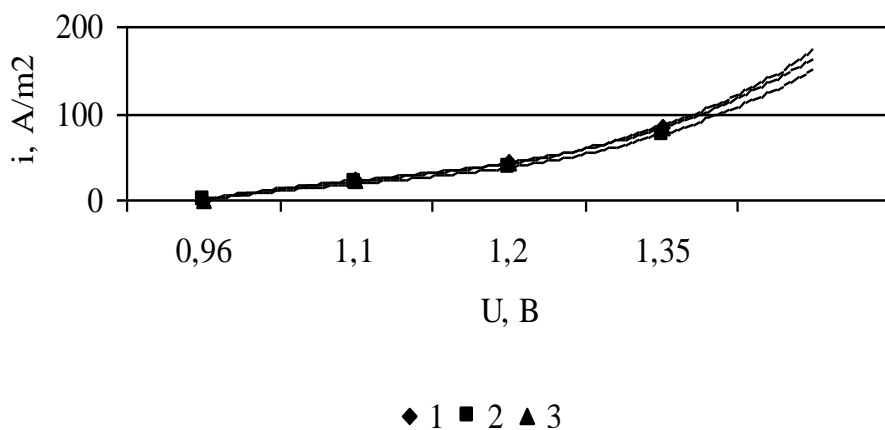


Рис. 4 – Результаты экспериментов из определения рассеивающей способности щелочных электролитов: 1, 2 – плюмбитный электролит, межэлектродное расстояние соответственно 10 и 50 мм; 3 – этилендиаминтетраацетатный электролит, межэлектродное расстояние 10 и 50 мм.

Установлено, что контакт плюмбитного и комплексного электролитов с поверхностью металлического свинца во время электроосаждения на аноде

оксида свинца (IV) способен замедлять образование донных отложений. Для оптимизации процесса электроосаждения была исследована кинетика накопления плюмбатов в электролите во время электролиза и их восстановления на поверхности металлического свинца, разработана математическая модель процесса и рассчитано соотношение поверхностей анода и металлического свинца, при котором донные отложения не образуются.

Это соотношение является критерием стабильности электролита при электролизе и составляет: для плюмбитного электролита – 31,9, для трилонатного электролита – 5,99, для разработанного нами трилонатного электролита с силикатной добавкой – 6,35.

Исследованы образцы, полученные из нитратного, щелочных и щелочного модифицированного электролитов. С помощью электронной микроскопии установлено, что в нитратных электролитах, происходит образование тетрагональной β -модификации оксида PbO_2 (рис. 5), в щелочных электролитах данное вещество осаждается на аноде в виде более стойкой орторомбической α -модификации, которая является мелкокристаллической и имеет значительно меньшую пористость (рис. 6). По результатам дифрактограмм установлено, что α -модификация образуется с многочисленными дефектами структуры, которые снижают перенапряжение при протекании электрохимических процессов.

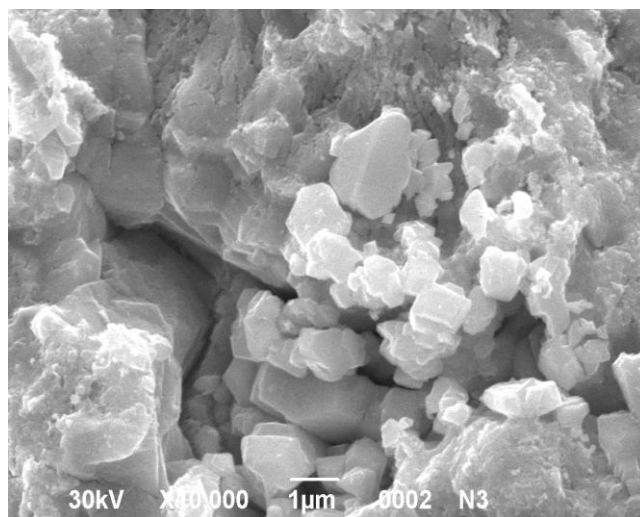
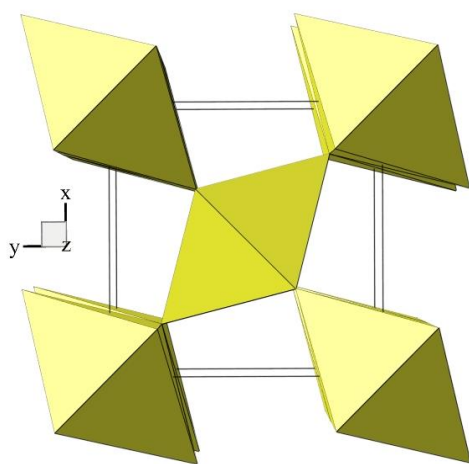


Рис. 5 – Структура β - PbO_2 (Тип тетрагональный, пространственная группа симметрии $P4_2/mnm$, $a = 0.4955\text{nm}$, $b = 0.3383\text{nm}$).

Проведены ресурсные испытания полученных лабораторных образцов анодов. Аноды из оксида свинца (IV), нанесенного толстым слоем на сталь

12Х18Н10Т, являются стойкими в нейтральной и слабощелочной среде, и могут использоваться в процессах электролиза, производства гипохлорита натрия, также для обеззараживания и электрохимического умягчения воды. Добавление в электролит для электроосаждения оксида свинца (IV) силикатной добавки приводит к вытеснению из поверхности PbO_2 кислородсодержащих частей за счет адсорбции силикатных ионов.

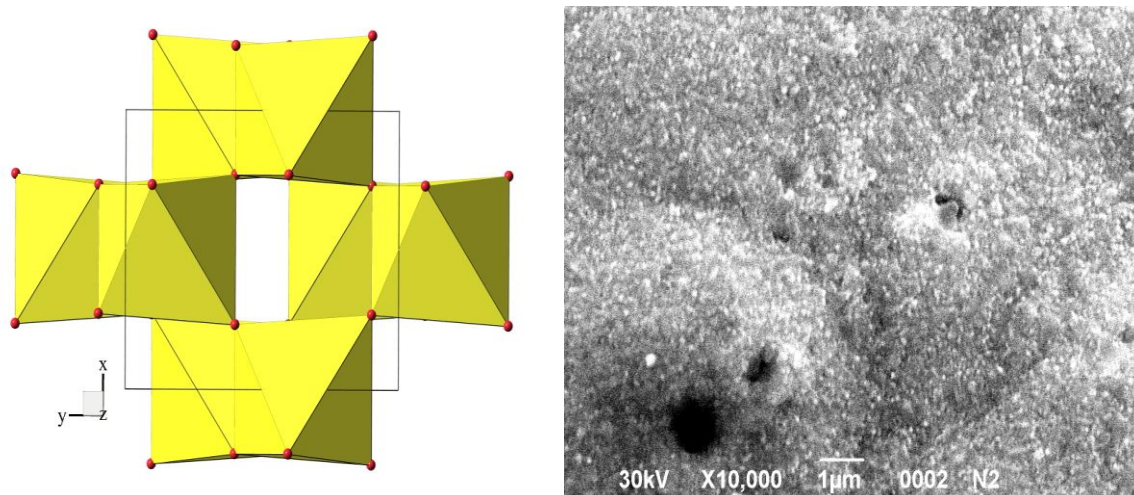


Рис. 6 – Структура α - PbO_2 (Тип структуры – ромбическая, пространственная группа симметрии $R\bar{3}cn$, $a = 0.49858$ нм, $b = 0.59596$ нм, $c = 0.54626$ нм).

Таким образом, при незначительном включении SiO_2 в покрытие происходит существенное улучшение его структуры, уменьшение его дефектности, а также снижается способность проводить радикалы атомарного кислорода. Это приводит к существенному изменению микроструктуры осадка, что было зафиксировано при помощи электронного микроскопирования (рис. 7) При этом активное анодное покрытие становится более стойким, что подтверждено ресурсными испытаниями.

После завершения лабораторных исследований, позволивших установить основные механизмы процессов, происходящих при электроосаждении диоксида свинца, были проведены стендовые и опытно-промышленные испытания разработанной технологии. Целью стендовых испытаний было проверить правильность предложенной технологии и отдельные аппаратно-технические конструктивные решения установки для получения биполярных электродов сложной формы с анодной стороной, покрытой слоем оксида свинца (IV).

Процесс электроосаждения оксида свинца (IV) проводили в щелочном комплексном электролите с добавкой силиката.

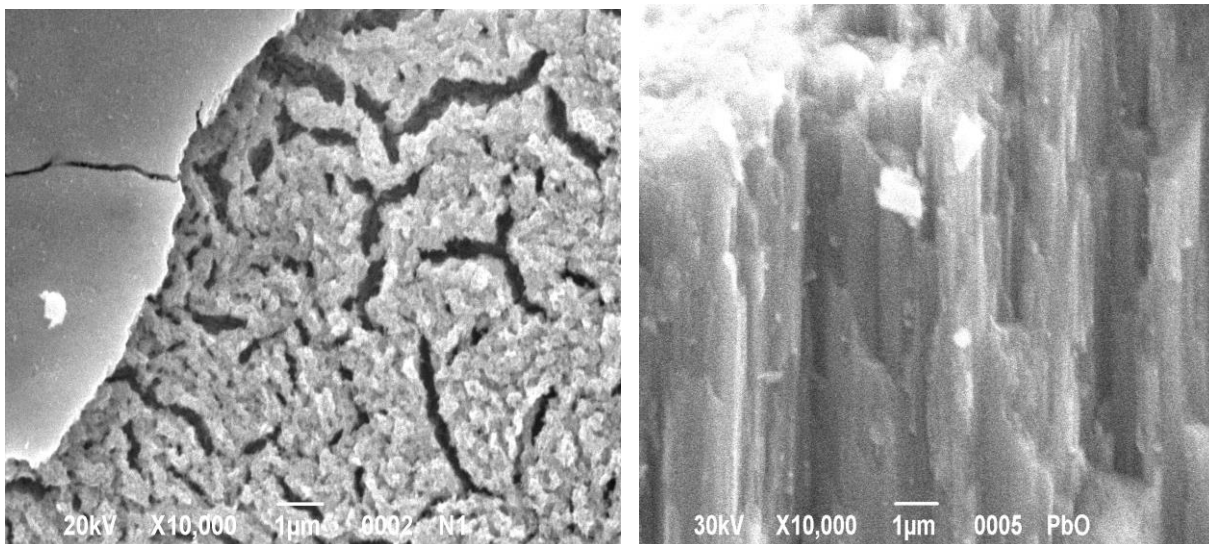


Рис. 7 – Покрытие оксида свинца (IV), полученный из этилендиаминтетраацетатного электролита (слева), и из этилендиаминтетраацетатного электролита с добавкой 0,03 н силиката натрия (справа). Увеличение в 10000 раз.

Электролиз вели при рециркуляции электролита, которая обеспечивала перемешивание, а также беспрестанное обновление электролита, в электролизной ванне с целью подпитки электролита оксидом свинца (II). Температура процесса составляла 60 °С, а плотность тока составляла 1 А/дм². В соответствии с такими параметрами рассчитывали оборудование стеновой установки. Был проведен расчет электролизной ванны, расчет сатуратора, и реактора, который был предназначен для восстановления соединений четырехвалентного свинца при контакте с поверхностью металлического свинца. Для щелочного электролита с добавлением силиката натрия соотношение поверхности анода и металлического свинца включая с катодный осадок, которое позволяет полностью избежать образования донных отложений, составляет 1 к 6,35.

На рис. 8 приведена принципиальная схема стеновой установки для электроосаждения анодного покрытия оксида свинца (IV).

Установка работает следующим образом.

Электролит из сборника 1 насосом 2 подается в реактор 3. Реактор представляет собой цилиндрический сборник рабочей вместимостью 1,9 дм³. По центру реактора установлена переливная труба, которая поддерживает уровень раствора в аппарате на неизменном уровне. Рабочий объем реактора заполнен свинцовой стружкой и отходами катодного свинца. Электролит прокачивается через металлический свинец, при этом происходит почти полное восстановление плюмбатов. После обработки в реакторе раствор подается в

сатуратор 4. Этот аппарат состоит из корпуса, переливной трубы, назначение которой, – поддерживать уровень электролита. В нижней части аппарата установлено ложное днище, к которому прикреплена пластиковая сетка с мелкой ячейкой. Ложное днище с сеткой предназначено для поддержания слоя оксида свинца (II), который насыпается в сатуратор сверху.

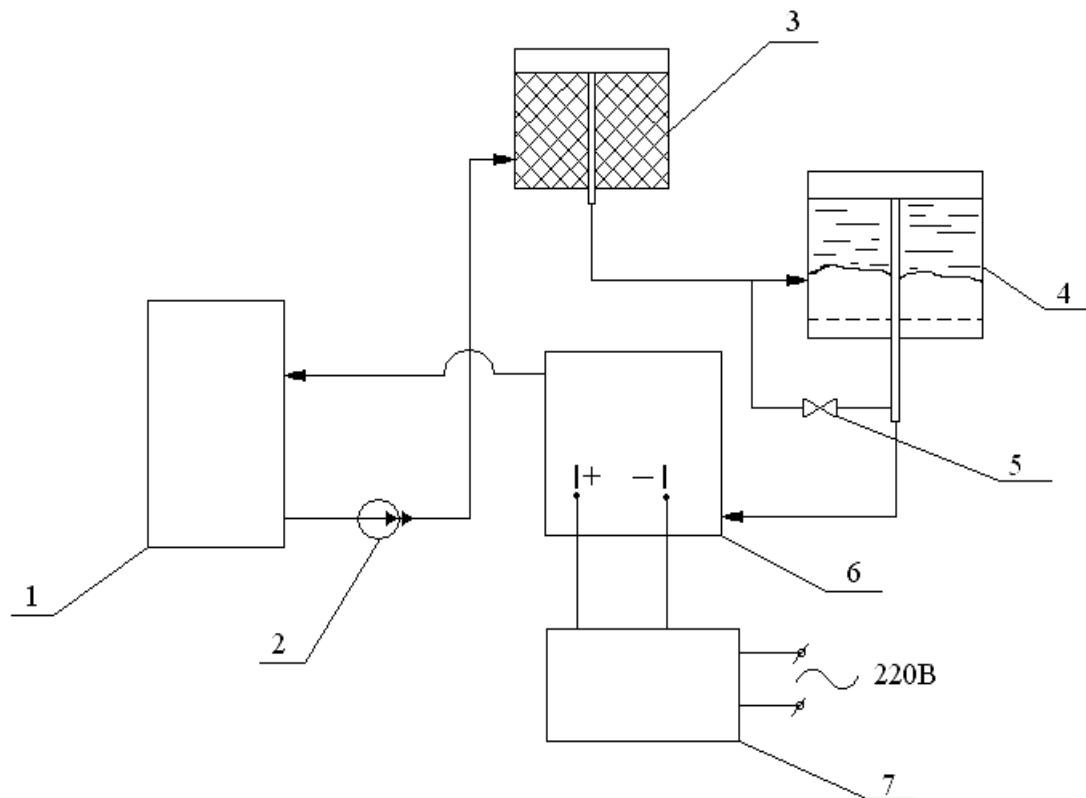


Рис. 8 – Принципиальная схема стендовой установки для электроосаждения анодного покрытия оксида свинца (IV).

Для регулирования расхода электролита через сатуратор в контуре его подачи установлена система байпасных кранов 5. Насыщенный в сатураторе оксидом свинца (II) раствор самотеком стекает в ванну для электроосаждения анодного покрытия 6. В электролизной ванне установлены два катода из нержавеющей стали и два анода или биполярные электроды. Катодные стороны биполярных электродов устанавливаются навстречу друг к другу и защищаются от электроосаждения специальными прокладками полипропилена. Выпрямитель 7 предназначен для питания ванны 6 постоянным током. В электролизной ванне реализовано гидродинамическое перемешивание раствора за счет его движения со скоростью 1 см/с вдоль анодных поверхностей сложной формы. При прохождении электролизной ванны концентрация плюмбита в электролите снижается, а плюмбата – немного растет. Раствор собирается в

сливной карман ванны и дальше самотеком стекает в сборник 1. Образованный в ходе электроосаждения катодный губчатый свинец загружали в реактор для восстановления плюмбатов, накапливающихся в электролите. Всего было получено 12 стендовых анодов. Эти аноды были использованы для получения гипохлорита натрия в установке «Аква-50». Ресурс работы анодов превышает 1500 часов, а их электрохимические свойства не уступают таковым для новых оксидно-рутениевых титановых анодов.



Рис. 9 – Опытно-промышленная ванна для электроосаждения анодного покрытия оксида свинца (IV) в собранном состоянии.

После проведения стендовых испытаний была изготовлена опытно-промышленная установка, предназначенная для одновременного осаждения 20 анодов или биполярных электродов размером 1000×500 мм (рис. 9).

Всего в ходе испытаний опытно-промышленной установки были изготовлены 182 биполярных

электрода, которые приняты заказчиком с наивысшей оценкой.

Выводы.

1. Установлено, что силикатная добавка в трилонатный электролит для осаждения PbO_2 не приводит к включению SiO_2 в покрытие, но существенно изменяет его микроструктуру. Компактные ненапряженные покрытия оксида свинца (IV) с металлическим блеском получены при 333 К и плотности тока $50...200$ А/м². Доказано, что материал анода не играет значительной роли в механизме образования PbO_2 , и потому в качестве токоподвода можно использовать не только материалы со значительным перенапряжением выделения кислорода (Pt, Ti), но и доступный конструкционный материал – легированную сталь.

2. На основании результатов рентгенографического анализа покрытий показано, что добавление силиката натрия к щелочному электролиту устраняет дефектность кристаллической решетки оксида свинца (IV) α -модификации, а электронная микроскопия показала, что эта добавка умень-

шает пористость слоя PbO_2 , его внутренняя структура становится колоннообразной. Ресурсными испытаниями доказано увеличение износостойкости покрытия PbO_2 в 4,0...7,5 раз за счет введения 0,01...0,02 моль/дм³ силиката натрия в трилонатный электролит. Добавка силиката натрия также существенно улучшает свойства катодного свинца, превращая его в легко перерабатываемый попутный продукт.

3. Электрохимическими исследованиями установлено, что щелочной электролит с содержанием 0,3 моль/дм³ ЭДТА имеет наибольшую рассеивающую способность (78 %) в сравнении с плюмбитным (75 %) и нитратным (19 %). При плотности тока 90...120 А/м² образуются ненапряженные анодные покрытия оксида свинца (IV) из разработанного электролита.

4. Установлено, что образование донных отложений при электроосаждении PbO_2 из щелочных электролитов происходит за счет накопления плюмбатов, как во время электролиза, так и при корректировке электролитов твердым оксидом свинца (II). Показано, что контакт раствора с поверхностью металлического свинца замедляет образование донных отложений. Определены константы скоростей химического восстановления плюмбатов на поверхности свинца, разработана математическая модель процесса возобновления плюмбатов и рассчитан критерий стабильности электролита – соотношение поверхностей анода и свинца, при котором донные отложения не образуются. Эта величина составляет: для плюмбитного электролита – 31,9, для трилонатного электролита – 5,99, увеличиваясь при введении в этот электролит силикатной добавки до 6,35.

5. Длительные ресурсные испытания показали, что аноды со слоем 3 мм из оксида свинца (IV), нанесенного непосредственно на сталь 12Х18Н10Т, являются стойкими в нейтральной и слабощелочной среде, и могут использоваться в процессах электролиза, производства гипохлорита натрия, а также обеззараживания и электрохимического умягчения воды.

6. Разработанная технология получения биполярных электродов сложной формы с анодным покрытием оксидом свинца (IV) успешно испытанная на стендовой установке и в опытно-промышленных условиях.

Список литературы: 1. Тульский Г.Г. Электросинтез периодата натрия на композиционных анодах на основе диоксида свинца / Г.Г. Тульский // Вопросы химии и химической технологии. – 2006. – № 2. – С. 111 – 115. 2. Тульский Г.Г. Исследование совмещенных анодных процессов в сульфатных растворах на ОСТА / [Г.Г. Тульский, В.Б. Байрачный, А.Ю. Бровин, Е.Н. Муратова] // Вісник НТУ. – 2006. – № 12. – С. 122 – 128. 3. Величенко А.Б. Микромодифицированные диоксидносвинцовые электроды: дис. ... доктора хим. наук: 02.00.05 / Александр Борисович Величенко. – Днепро-

петровск, 2002. – 337 с. **4.** *Гиренко Д.В.* Физико-химические свойства диоксида свинца, осажденного из метансульфонатного электролита / *Д.В. Гиренко, Е.В. Груздева* // Вопросы химии и химической технологии. – 2011. – № 4(1). – С. 129 – 132. **5.** *Джафаров Э.А.* Электроосаждение, свойства и применение двуокиси свинца / *Э.А. Джафаров*. – Баку: Изд-во АН Азерб. ССР, 1967. – 150 с. **6.** *Тульський Г.Г.* Розробка удосконалених методик для визначення концентрації плюмбуму (IV) в етилендіамінтетраацетатному електроліті / *Г.Г. Тульський, О.В. Антонов* // Вісник НТУ. – 2008. – № 33. – С. 7 – 11.

Поступила в редколлегию 10.06.13

УДК 621.357

Технология покрытия металлической основы диоксидом свинца из щелочного электролита / А.В. АНТОНОВ // Вісник НТУ «ХП». – 2013. – № 47 (1020). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 15 – 25. – Бібліогр.: 6 назв.

Досліджено процес електроосадження двоокису свинцю з лужного комплексного електроліту. Для попередження утворення донних відкладень запропоновано привести електроліт у контакт з поверхнею металевого свинцю. Для підвищення стійкості покриття запропоновано ввести у склад електроліту добавку силікату натрію в концентрації 0,01...0,02 моль/дм³. Проведені успішні ресурсні випробовування анодного покриття осажденного без захисного підшару безпосередньо на леговану сталь, у нейтральних, та слабо-лужних розчинах сульфату і хлориду натрію. Отримане покриття може бути використане у якості анодного матеріалу в нейтральних та слабо-лужних середовищах.

Ключові слова: двоокис свинцю, електроосадження, аноди, біполярні електроди.

Process of electrodeposition of dioxide of lead of complex alkaline electrolyte and modified of complex alkaline electrolytes is investigated. For prevention of formation of ground deposits it is offered to bring electrolyte into contact with a surface of metal lead in the course of sedimentation. For increase of firmness of a covering it is offered to enter into composition of electrolyte an additive of silicate of sodium in concentration 0,01 ... 0,02 mol/dm³. It is noticed that particles of silicate of sodium join in a covering mechanically in number of 0,2 % and promote formation of more dense and brilliant coverings of tetragonal modification α -PbO₂. Successful resource tests of the anode covering besieged without a protective underlayer directly on stainless steel, in neutral and alkalescent solutions of sulfate and sodium chloride are carried out. The received covering can be used as an anode material in neutral and alkalescent environments.

Keywords: dioxide of lead, electrodeposition, anodes, bipolar electrodes.