

О. В. АНТОНОВ, В. Г. МИХАЙЛЕНКО, канд. техн. наук, ХДУХТ,
Г. Г. ТУЛЬСЬКИЙ, докт. техн. наук, НТУ «ХП»

ВДОСКОНАЛЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ ОДЕРЖАННЯ ПЛЮМБУМ ДВООКСИДНОГО ПОКРИТТЯ З ЛУЖНИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

Досліджено внутрішні напруження в осадах плюмбум двооксиду, отриманих з різних електролітів. Встановлено, що ненапружені покриття цієї речовини можна одержати з лужних електролітів. Лужний етилендіамінтетраацетатний електроліт має високу розсіюючу здатність та дозволяє покривати товстим шаром плюмбум двооксиду деталі складного профілю. Розроблено методику визначення концентрації іонів Pb(IV) та досліджено кінетику їх накопичення в електроліті, що зрештою призводить до утворення донних відкладень сурику Pb₃O₄. Розроблено технологію отримання одностороннього ненапруженого плюмбум двооксидного покриття анодів складного профілю. Процес покриття не супроводжується утворенням донних відкладень.

The explored internal voltages in precipitated dioxide lead, got from different electrolytes. It is installed that covering without internal voltages possible to get, from alkaline electrolytes. It is installed that alkaline EDTA electrolyte has high diffusing ability and allows to cover thick layer dioxide lead of the detail of the complex profile. The designed methods of the determination to concentrations ion Pb(IV) and explored kinetic of their accumulation in electrolyte that, brings about forming the bottom sediment the red lead Pb₃O₄. Designed technology of the reception anode complex profile with unilateral slack covering from dioxide lead. Process of the covering does not be accompanied forming the bottom sediments.

Постановка задачі. У промисловості досить часто виникає потреба стійкого анодного матеріалу, який був би недорогим та не руйнувався б у різних середовищах і процесах. Особливо це актуально для переробки сильно кислих сульфатно – хлоридних розчинів та багатьох інших агресивних середовищ. Конструкційні матеріали на основі нікелю, що широко використовуються у лужних середовищах, є нестійкими у нейтральних та кислих розчинах. Металевий плюмбум достатньо стійкий у процесі електролізу сірчаної та хромової кислот, але швидко руйнується у присутності хлоридів або нітратів [1]. Графіт є малостійким у процесах, що супроводжуються виділенням кисню [2]. Матеріалом, стійким у всіх цих середовищах є платинований титан, але цей матеріал надто дорогий. Більш дешевим є титан, покритий двооксидом рутенію, але цей матеріал придатний лише для електролізу концентрованих розчинів хлоридів [3]. Так виникла необхідність у розробці малозношуваних оксидних анодів.

Роботи попередників. Ще 40 років тому запропоновано новий анодний матеріал – двоокис свинцю. Цей матеріал недорогий, та за умови відсутності реверсу струму є досить стійким у більшості середовищ, що зустрічаються в технічній електрохімії [3]. Більшість авторів пропонує осаджувати двооксид плюмбуму на металевий носій електрохімічним методом з кислих нітратних електролітів [4 – 6]. Цей розчин стійкий при протіканні струму, має досить велику швидкість осадження, і тому він зручний у роботі. Але у шарі PbO_2 , отриманому з цього електроліту, виникають великі внутрішні напруження, які призводять до розтріскування покриття. Оскільки у нашому випадку мова йде про осадження біполярного електроду з одностороннім анодним покриттям, напружені осади є вкрай небажаними. Тому нашу увагу привернули досліді Е.А. Джафарова, присвячені осадженню анодів з лужних електролітів [7].

Автор ретельно дослідив лужні електроліти й довів, що у межах густин струму електроосадження PbO_2 від 0 до 2 A/дм^2 напруга в шарі анодного покриття практично відсутня. Проте, у цих електролітах після проходження певної кількості електрики відбувається утворення значної кількості донних відкладень.

Метою цієї роботи є дослідити можливість осадження ненапружених осадів двооксиду свинцю та розсіюючи здатність різних електролітів, а також розробити спосіб електроосадження PbO_2 без утворення донних відкладень. Дослідження виконувалися на лабораторному обладнанні. Сконструйований нами пристрій для вимірювання внутрішніх напружень в осаді PbO_2 являв собою анод у вигляді гнучкої полоски з нержавіючої сталі, ізольованої з однієї сторони. Під час осадження шару PbO_2 завтовшки 0,05 мм анодна платівка відхилялася від прямої лінії. При цьому край платівки переміщувався, і величина цього переміщення вимірювалася за допомогою катетометра. Перед нанесенням покриття з азотнокислого електроліту, неіржавіюча основа покривалася тонким (0,01 мм) шаром ненапруженого двооксиду свинцю з лужного плюмбітного електроліту.

В результаті експериментів встановлено, що внутрішні напруження в осаді PbO_2 знижуються з 7,3 до 3,0 умовних одиниць при знаженні густини струму від 10 A/дм^2 до 2 A/дм^2 , лишаючись у подальшому незмінними. Застосування домішок ОП-7, желатину та паратолуолсульфаміду також не призводить до зникнення внутрішніх напружень. Лужні електроліти – плюмбітний та етилендіамінтетраацетатний – дають ненапружені осади. Лише домі-

шка гліцерину до останнього електроліту збільшує напруження в осаді від 0 до 7,5 умовних одиниць. Тому для осадження одностороннього покриття анодної сторони біполярних електродів найбільше підходять лужні електроліти.

Для покриття анодів складної будови необхідно мати електроліт з високою розсіюючою здатністю. Нами встановлено, що лужні електроліти для осадження PbO_2 мають саме такі властивості. Особливо вирізняється у цьому випадку етилендіамінтетраацетатний електроліт – його показник розсіюючої здатності наближається до 100 % (рисунок).

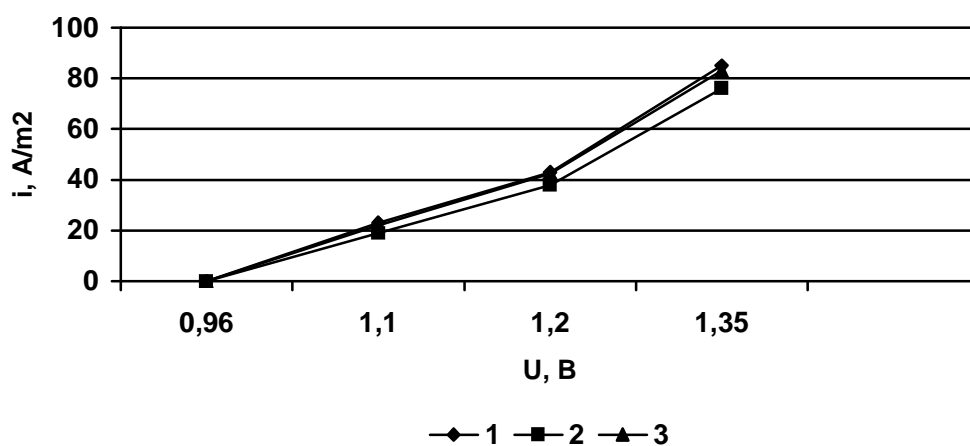


Рисунок – Результати експериментів з визначення розсіюючої здатності лужних електролітів.

- 1, 2 – плюмбітний електроліт, міжелектродна відстань відповідно 20 та 40 мм;
 3 – етилендіамінтетраацетатний електроліт, міжелектродна відстань 20 і 40 мм.

На жаль, лужні електроліти для осадження PbO_2 є недостатньо стабільними – після протікання певної кількості електрики у них починається утворення донних відкладень, що складаються переважно з оксидів Pb змішаної валентності: Pb_2O_3 та Pb_3O_4 . Нами встановлено, що це явище має своїми причинами як накопичення розчинених сполук Pb (VI) за рахунок анодного процесу, так і розчинення Pb_3O_4 під час підживлення електроліту товарним PbO . Розроблено йодометричну методику визначення в електроліті малих кількостей Pb (VI) у присутності значних концентрацій Pb (II). Визначено насичену концентрацію чотиривалентного плюмбуму у лужному електроліті, яка за температури розчину $60\text{ }^\circ\text{C}$ становить $7 \cdot 10^{-5}$ екв/дм³. Додавання луку та етилендіамінтетраацетату динатрієвої солі збільшує розчинність сполук чотиривалентного плюмбуму, яка сильно залежить від температури і за температури $60\text{ }^\circ\text{C}$ становить $7 \cdot 10^{-4}$ екв/дм³. Встановлено, що обробка електроліту під час електролізу металевим Pb призводить до відновлення сполук чотирива-

лентного Рb до двовалентного стану. Експериментально встановлено константу швидкості у рівнянні реакції відновлення Рb(IV) на поверхні металевого свинцю.

$$\frac{dm}{d\tau} = KSC \quad (1)$$

У даній формулі: $\frac{dm}{d\tau}$ – швидкість зниження кількості чотиривалентного плюмбуму; S – площа поверхні металевого плюмбуму у розчині.

Константа K дорівнює 10^{-2} м/год.

Формулу можна записати в іншому вигляді:

$$\frac{dC}{d\tau} = K \frac{S}{V} C, \quad (2)$$

де $\frac{S}{V}$ – питома поверхня металевого плюмбуму, m^{-1} .

Висновки. Розроблено експериментальні засади процесу отримання біполярних електродів складної будови з активним анодним покриттям з РbO₂, який не супроводжується утворенням донних відкладень.

Список літератури: 1. Дунаев Ю.Д. Нерастворимые аноды из сплавов на основе свинца. – Алма-Ата: Наука, 1978. – 316 с. 2. В.И. Панов, В.Г. Михайленко, И.Г. Микулина Выбор устойчивого анодного материала для очистки суспензии осажденного кремнезема от примесей соды электролизом // Интенсификация технологических процессов и аппаратов содового и смежных производств: Сб. науч. тр. – Харьков: ХНПО «Карбонат», 1985. – С. 52 – 57. 3. Евдокимов С.В. Кинетика выделения хлора на оксидных рутениево-титановых анодах в области высоких токов. Развитие представлений о самоускоряющемся электродном процессе // Электрохимия. – М.: МАИК “Наука”. – 2000. – Т. 36, № 3. – С. 265 – 268. 4. А.Б. Величенко, Т.В. Лукьяненко, О.В. Кравцов и др. Влияние полиэлектролитов на электроосаждение РbO₂ // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: «Новая идеология», 2003. – № 2. – С. 114 – 118. 5. А.Б. Величенко, Т.В. Лукьяненко, Р.А. Амадели и др. Влияние полимерной добавки Nafion® на электроосаждение РbO₂ // Украинский химический журнал. – 2004. – V. 70, № 3. – С. 45 – 50. 6. А.Б. Величенко, Т.В. Лукьяненко, О.В. Кравцов и др. Влияние ПАВ на электроосаждение РbO₂ // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: «Новая идеология», 2004. – № 2. – С. 151 – 155. 7. Джафаров Э.А. Электроосаждение, свойства и применение двуокиси свинца. – Баку: Изд-во АН Азерб. ССР, 1967. – 101 с.

Надійшла до редколегії 07.04.08