

УДК 621.793

МЕТОД ОТРИМАННЯ МЕТАЛОКСИДНИХ АНОДІВ, ЩО НЕ МІСТЯТЬ БЛАГОРОДНИХ МЕТАЛІВ

В. Г. Михайленко,

канд. техн. наук

port342017@gmail.com

ORCID: 0000-0003-3082-6148

О. В. Антонов, канд. техн. наук

ORCID: 0000-0001-6319-535X

О. І. Лук'янова

ORCID: 0000-0001-7235-7293

Є. Ф. Лук'янов

ORCID: 0000-0001-8839-091X

О. Є Хіневіч

ORCID: 0000-0003-1902-534X

Т. С. Вітковська

ORCID: 0000-0001-6890-0441

Інститут проблем
машинобудування
ім. А. М. Підгорного
НАН України,
61046, Україна, м. Харків,
вул. Пожарського, 2/10

У гірничо-промислових регіонах України утворюється велика кількість шахтних і кар'єрних вод, які внаслідок високої мінералізації не можуть бути скинуті у природні гідрографічні об'єкти без глибокої переробки, включаючи її демінералізацію. Більшість таких вод суттєво забруднена концентратами сульфідів і розчинених сполук феруму (заліза), що заважають їх подальшій очистці. У той же час об'єкти теплоенергетики, розташовані в даних регіонах, споживають для своїх потреб значну кількість дефіцитної питної води. Глибока переробка шахтних і кар'єрних вод дозволяє очистити їх і отримати живильну воду для тепломережі, котлів ТЕС і ТЕЦ. Розроблено спосіб одержання стійких інертних анодів на основі титану з активним покриттям PbO_2 , які не містять благородних металів та їх сполук. Спосіб полягає у захисті титану від пасивації оксидною плівкою шляхом нанесення термічним шляхом покриття з MnO_2 , а пізніше нанесення на основу з цим покриттям тонкого шару PbO_2 з лужного комплексного електроліту, який містить 2,5 моль/дм³ $NaOH$, 0,6 моль/дм³ ЕДТА, добавку етиленгліколю й є насиченим PbO . Основний шар покриття завтовшки 3–5 мм наноситься з нітратного електроліту, до складу якого входить $Pb(NO_3)_2$ 1 моль/дм³, $Si(NO_3)_2$ 0,4 моль/дм³, $Al(NO_3)_3$ 0,2 моль/дм³ і добавка желатина. Описано спосіб продовження строку експлуатації лужного електроліту шляхом відновлення сполук Pb (IV) при контактуванні з активною поверхнею металевого плюмбуму. Проведені ресурсні випробування цього аноду протягом 1400 годин довели його стійкість при обробці розчинів, що містять суміші натрій сульфату й натрій хлориду. На основі цього аноду розроблено й експериментально апробовано технологію електрохімічного знезалізнення шахтних вод і вилучення з них сульфідів перед демінералізацією. Дана технологія є єдиною можливим способом безреагентного знезалізнення й вилучення сульфідів із вод з високою мінералізацією. Такі аноди значно розширюють сферу застосування електрохімічних процесів. Вони можуть застосовуватися не лише для водопідготовки в теплоенергетиці, а й для очищення стічних вод різного мінерального й органічного складу, хіміко-технологічних процесів отримання окисників тощо.

Ключові слова: інертні аноди, PbO_2 , MnO_2 , вилучення феруму та сульфідів, водопідготовка, очищення шахтних та кар'єрних вод.

Вступ

У гірничо-промислових регіонах України є велика кількість високомінералізованих шахтних і кар'єрних вод, які не можна скидати у поверхневі водойми без глибокого очищення. У той же час майже всі такі регіони в Україні – вододефіцитні, тобто для потреб теплоенергетики використовується значна кількість дефіцитної питної води. У результаті глибокої очистки таких вод може бути отримана високоякісна вода для теплоенергетики, а мінеральні солі виділені у вигляді товарних супутніх продуктів.

На жаль, суттєва частина вказаних високомінералізованих вод, крім мінеральних солей, забруднена також розчинними сполуками феруму (заліза) й сульфідами, які утворюються внаслідок сульфатредукції та окисно-відновних процесів під час тривалого перебування води в анаеробних умовах у контакті з ґрунтами, що містять нерозчинні сполуки заліза й органічні речовини [1]. Так, у розсолах Домбровського кар'єру (Калуський гірничо-промисловий регіон) концентрація феруму й сульфідів перевищує 15 мг/дм³ за кожним компонентом, а у воді шахти «Родіна» (Криворізький басейн) феруму більше 30 мг/дм³. Наявність розчинних сполук феруму і сульфідів значно ускладнює глибоку переробку шахтних і кар'єрних вод, тому що сприяє утворенню на поверхнях обладнання кам'янистого накипу, який можна вилучити з апаратів лише механічним шляхом.

Найпривабливішим способом вилучення таких шкідливих домішок є електроліз із нерозчинним анодом. У цьому процесі на аноді утворюються активні окисники (хлор і пероксидні сполуки), які окислюють сульфідів до сульфатів, а ферум – з двох- до тривалентного стану. У свою чергу, гідроксид тривалентного феруму при нейтральних рН вод не розчиняється, випадає в осад і може бути відділений від рідини механічним шляхом (фільтрацією, відстоюванням або напірною флоатацією). На жаль, анодні матеріали, що зазвичай використовуються в електрохімії, є або надто дорогими (платина, іридій, платинований або іридований титан), або нестійкими (графіт, титан, вкритий тонким шаром оксиду рутенію) у розчинах, що містять суміш хлоридів і сульфатів у значних концентраціях (більше 5 г/дм³ кожного компонента). Таким чином, виникає потреба в дослідженні й розробці способу отримання відносно дешевого малозношуваного аноду, що не містив би благородних металів та їх сполук.

Відомі аноди, виготовлені з діоксиду мангану (марганцю) (MnO₂), нанесеного на титанову основу шляхом термічного розкладення нітрату або карбонату мангану [2–6]. Для покращення зчеплення оксидного покриття з титановою основою на останню попередньо наносять рельєф механічною обробкою [6]. Проте при електролізі сульфатно-хлоридного розчину (саме такі основні домішки в мінералізованих шахтних і кар'єрних водах) MnO₂ поступово руйнується [5], а з часом відбувається дифузія надактивного атомарного кисню (кисню) крізь нещільну плівку MnO₂ до поверхні титанової основи. Як наслідок, утворюється напівпровідникова плівка оксиду титану, зростає перехідний опір і, відповідно, напруга на аноді, і, урешті-решт, відбувається пасивація аноду. Для попередження такого явища перед нанесенням покриття MnO₂ основу покривають тонким шаром платини чи іридію або їх оксидів [5], або оксиду рутенію [4].

Іншим оксидним матеріалом, який застосовується для виробництва малозношуваних анодів є оксид свинцю (IV) (свинцю) (PbO₂). Його також наносять на основу з вентильного металу (титану), проте при нанесенні безпосередньо на титан останній швидко окислюється з поверхні до TiO₂, при цьому також відбувається швидка пасивація аноду. Для уповільнення цього явища поверхню титану попередньо покривають тонким шаром платини, іридію або їх оксидів [7–9].

Діоксидно-свинцеві аноди на титановій основі достатньо стійкі при конверсії сполук Cr (III) до Cr (VI) [8], окисленні шкідливих органічних речовин у стічних водах [9], мембранному розділенні антибіотиків [10], продукуванні озону [11–13] та інших процесах, які потребують інертних анодів. Фізико-хімічні властивості таких покриттів підтверджують їх високу електрохімічну стійкість [14]. Проте використання благородних металів або їх сполук при виробництві вказаних електродів робить їх занадто дорогими для широкого впровадження, зокрема, у процеси очищення великих об'ємів стічних вод.

Метою цього дослідження є розробка аноду на основі титану, покритого PbO₂, і при цьому уникнення використання благородних металів або їх сполук.

Ідеєю дослідження стало використання тонкого підшару MnO₂, попередньо нанесеного на титан, призначення якого – створити на титані перехідний шар змішаних оксидів титану й мангану, захистити титан від безпосереднього контакту з активним окисником PbO₂ й за рахунок цього уникнути пасивації аноду. Призначення товстого шару основного покриття PbO₂ – не допустити зростання потенціалу поверхні титану до початку утворення пасивуючого шару TiO₂.

Матеріали та методи

Основним методом отримання шару основного покриття PbO₂ було електроосадження з різних електролітів. Підшар оксиду мангану здобували шляхом термічного розкладення нітрату мангану на поверхні попередньо підготовленого титанового листа при температурі 400 °С. Розчин нітрату мангану готували розчиненням карбонату мангану в концентрованій азотній кислоті.

Дослідження ресурсу роботи аноду проводили в лабораторних умовах на стенді цілодобових випробувань з онлайн-контролем (рис. 1).

Для визначення складу електролітів та його зміни застосовували стандартні методи хімічного аналізу. Вимірювання концентрації чотиривалентного свинцю (Pb (IV)) в лужному комплексному електроліті здійснювали за допомогою авторської методики, описаної у [15].



Рис. 1. Стенд для ресурсних випробувань анодів

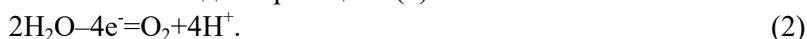
Експериментальна частина

Для досягнення мети дослідження – отримання діоксидносвинцевого аноду, що не містив би благородних металів та їх сполук, необхідно було визначити умови, за яких PbO₂ електрохімічно осаджується на термічний MnO₂.

Для отримання покриття PbO₂ використано нітратний електроліт складу: Pb(NO₃)₂ – 1 моль/дм³; Cu(NO₃)₂ – 0,4 моль/дм³; Al(NO₃)₃ – 0,2 моль/дм³; желатин – 1 г/дм³, як розчин, з якого електроосадження PbO₂ відбувається найпростіше. рН такого розчину становить 1–2, а температура процесу – 60 °С. При спробі осадження PbO₂ на титанову платівку, попередньо вкриту MnO₂ термічним шляхом, замість електроосадження відбувається інтенсивне виділення газоподібного кисню навіть при густині струму 600 А/м². Бажаним процесом при електроосадженні PbO₂ з нітратного електроліту є реакція (1)



Конкуруючим процесом є виділення кисню згідно з реакцією (2)



Рівноважний потенціал реакції (1), розрахований за формулою Нернста, становитиме

$$E_0 = 1,465 - 0,118 \text{pH} - 0,031 \lg[\text{Pb}^{2+}];$$

$$E_0 = 1,465 - 0,118 \cdot 1,5 - 0,031 \cdot \lg(1) = 1,288.$$

Рівноважний потенціал реакції (2) дорівнюватиме

$$E_0 = 1,23 - 0,118 \text{pH};$$

$$E_0 = 1,23 - 0,118 \cdot 1,5 = 1,053.$$

Таким чином, між потенціалами реакцій (1) і (2) існує суттєва різниця в 0,235 В, а відповідно, PbO₂ в ході анодного процесу може виділятися спільно з киснем лише за умови високого перенапруження останнього процесу.

Отже, із нітратного електроліту безпосередньо на основу з MnO₂ осадити покриття з PbO₂ навіть при вказаних густинах струму неможливо, оскільки MnO₂ має дуже мале перенапруження у процесі анодного виділення кисню.

Крім нітратного широко, відомі також лужні електроліти для електроосадження PbO₂ – плюмбінний і комплексний з етилендіамінтетраацетатом натрію [16].

Для проведення процесу осадження PbO₂ обрано електроліт складу: NaOH – 2,4 моль/дм³; PbO – 0,6 моль/дм³; ЕДТА дінатрієва сіль – 0,6 моль/дм³; етиленгліколь – 6 г/дм³. Густина струму становила 100 А/м², а температура процесу – 60 °С.

Із цього розчину PbO₂ виділяється за реакцією



Рівноважний потенціал цієї реакції визначається рівнянням

$$E_0 = 0,621 - 0,0293 \text{pH}.$$

При рН обраного електроліту, який склав

$$\text{pH} = 14 - \lg(f \cdot C_{\text{OH}^-}) = 14 - \lg(0,735 \cdot 2,4) = 13,75,$$

рівноважний потенціал рівняння (3) дорівнює 0,22 В.

Конкуруючим анодним процесом при осадженні PbO₂ може бути виділення кисню за рівнянням



$$E_0 = 1,228 - 0,0591 \text{pH}.$$

При рН електроліту 13,75 рівноважний потенціал виділення кисню складе 0,41 В.

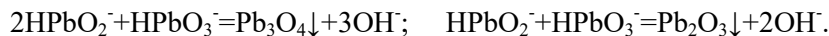
Таким чином, із лужного електроліту PbO₂ виділяється при потенціалі, на 0,19 В меншому за потенціал виділення кисню. Отже, при низьких густинах струму, рекомендованих у [16], можливе отримання покриття PbO₂ на підшарі з MnO₂.

На лабораторний зразок титану активною площею 1 см² було нанесене покриття MnO₂ шляхом термічного розкладення нітрату мангану. Після цього цей зразок був покритий шаром PbO₂ електроосадженням з описаного вище лужного комплексного електроліту при густині струму 100 А/дм² протягом

12 годин. Підживлення розчину здійснювалося технічним PbO. Товщина покриття PbO₂ становила 0,5 мм. У ході електроосадження виділення кисню на аноді не спостерігалось.

У той же час було встановлено, що під час електроосадження електроліт є кінетично нестабільним. При протіканні крізь нього відносно невеликої кількості електрики (4–6 А·год/дм³) розчин набуває рожево-помаранчевого кольору і з нього на електроди й поверхню ванни починають відкладатися осаді цегельно-червоного кольору. Відкладення цих осадів на аноді та їх подальше включення в покриття призводить до його руйнування й відшарування. Фільтрування електроліту дає лише частковий ефект, оскільки утворення донних відкладень у фільтрованому розчині починається вже після протікання 0,5–1 А·год/дм³, тобто фактично відразу після початку електролізу. Отже, необхідно було дослідити зазначене явище і знайти способи боротьби з ним.

Зроблено припущення, що донні відкладення утворюються внаслідок поступового накопичення в електроліті сполук Pb (IV) HPbO₃⁻ під час електролізу. Після досягнення насиченої концентрації плюмбат-аніонів починається утворення донних відкладень за реакціями



Для встановлення насиченої концентрації плюмбатів у лужному електроліті проводили наступні дослідження. Отримували розчин насиченої концентрації за сполуками Pb (IV). Для цього комплексний

електроліт витримували у термостатичних умовах протягом однієї години при безперервному перемішуванні у контакт з свинцевим суриком Pb₃O₄ марки ЧДА. Кожні 10 хвилин відбирали пробу розчину, яку згодом аналізували на присутність сполук Pb (IV). Результати, наведені на рис. 2, свідчать, що насичена концентрація плюмбатів у розчині встановлюється менш, ніж за годину і за температури 60 °C дорівнює $(75 \pm 5) \times 10^{-5}$ моль/дм³ (розчинність плюмбатів у воді становить близько 10^{-16} моль/дм³).

Отже, встановлено, що PbO₂ осідає на аноді не повністю. Невелика частина Pb (IV) розчиняється в електроліті і після накопичення до насиченої концентрації починає осідати на поверхнях обладнання у вигляді цегельно-червоних донних відкладень.

Як встановлено Джафаровим Е. А. [16], утворення донних відкладень починається після протікання 5–6 А·год/дм³ електрики. У той сам час у наших попередніх дослідях воно розпочиналося вже після проходження через розчин 1,5–2 А·год/дм³ електрики. Після детального аналізу наших дій з'ясувалося, що, на відміну від Джафарова Е. А., який готував розчин і підживлював його за допомогою свіже отриманого гідроксиду плюмбуму (II) (Pb(OH)₂), ми використовували як плюмбум-вмісну речовину товарний PbO марки ЧДА, що зберігався в науково-дослідній лабораторії з 1995 р.

Аналіз показав, що в цьому реактиві міститься $(1,313 \pm 0,003) \times 10^{-3}$ моль/кг сполук Pb (IV). З'ясовано причину появи слідів Pb (IV) в PbO.

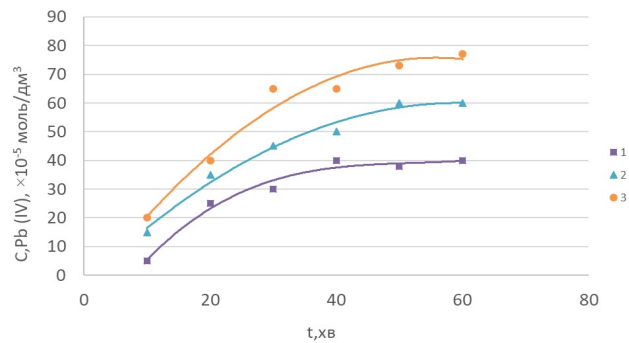


Рис. 2. Кінетика розчинення плюмбатів у лужному комплексному електроліті за різної температури: 1 – 20 °C; 2 – 40 °C; 3 – 60 °C



Рис. 3. Механічна активація окислення PbO

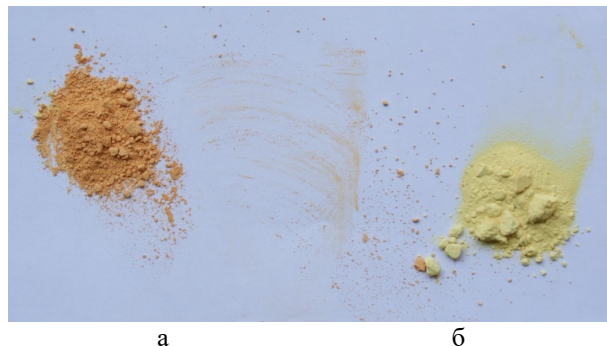


Рис. 4. Свіжепрокалений (б) і розтертий протягом 10 хвилин (а) PbO

Свіжопрокалений за температури 600 °С PbO, як показують аналітичні вимірювання, містить сполуки Pb (IV) у концентрації на межі чутливості методу ($0,005 \pm 0,003 \times 10^{-3}$ моль/кг). Проте механічна обробка (розтирання у ступці) активує процес окислення PbO (рис. 3).

На рис. 4 наведено порівняння свіжепрокаленого й розтертого протягом 2 хвилин PbO.

Досліджено кінетику наростання концентрації Pb (IV) в PbO при механічній обробці останнього. Встановлено, що окислення PbO відбувається до певної межі (рис. 5). Це можна пояснити легким окисненням поверхні кристалів PbO й важкістю подальшого окислення глибинних шарів оксиду.

Таким чином, доведено, що під час транспортування, фасування і зберігання PbO в ньому при кожному пересипанні порошку відбувається накопичення сполук Pb (IV). Аналітичні вимірювання показують, що, наприклад, реактив PbO марки ЧДА, який зберігався в хімічній лабораторії Інституту проблем машинобудування НАН України, містив $1,4 \times 10^{-3}$ моль/кг. Реактивний PbO в лабораторії кафедри електрохімії НТУ «ХП» (ЧДА) – $1,38 \times 10^{-3}$ моль/кг Pb (IV), а технічний глет для виготовлення фарб – $1,8 \times 10^{-3}$ моль/кг Pb (IV).

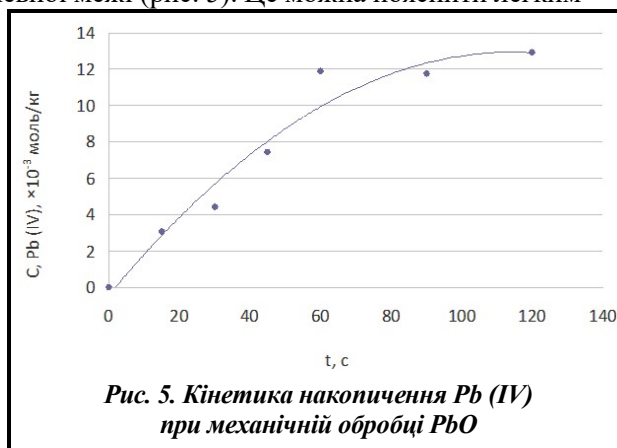
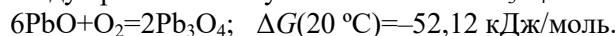


Рис. 5. Кінетика накопичення Pb (IV) при механічній обробці PbO

Наведений нижче результат термодинамічного розрахунку підтверджує енергетичну вигідність реакції окислення PbO до оксиду проміжного ступеня окислення Pb_3O_4 за кімнатної температури.



Розчиняючись в електроліті під час його підживлення PbO замість свіжоосадженого гідроксиду, сполуки Pb (IV) істотно прискорюють початок і збільшують швидкість утворення донних відкладень при електроосадженні PbO_2 з лужних електролітів.

При електроосадженні PbO_2 у попередніх дослідах на катоді утворювалася велика кількість губки металевого свинцю. Це означало втрати плюмбуму в розчині й необхідність прискореного підживлення електроліту PbO. Таким чином, вдвічі зростає витрата реагенту на підживлення електроліту, а крім того, утворюється велика кількість відходу – губки металевого свинцю, який важко переробляється. Для уникнення цього використано відділення катодного простору від анодного за допомогою аніонообмінної мембрани з одночасним заповненням анодної камери розчином NaOH відповідної концентрації. Також було помічено, що процес утворення донних відкладень розпочинається значно швидше.

Досліджено процес накопичення сполук Pb (IV) під час електроосадження PbO_2 . Для чистоти експерименту утворювали буферну катодну камеру, відокремлену від аноліту аніонообмінною мембраною. Цю камеру заповнили розчином NaOH 2,5 моль.

Процеси переносу у комірці з відокремленою катодною камерою схематично наведені на рис. 6.

Для приготування й підживлення електролітів використовували свіжоосаджений $Pb(OH)_2$, який гарантовано не містив сполук Pb (IV). Густина струму в усіх випадках складала 200 А/м^2 , а площа аноду становила 10^{-3} м^2 . Об'єм розчину в комірці – 250 см^3 . Через кожну годину електролізу відбирали пробу електроліту разом із завислим осадом й аналізували її на вміст Pb (IV). Для порівняння проводили контрольні досліди без застосування аніонообмінної мембрани й буферної катодної камери.

Результати дослідження кінетики накопичення сполук Pb (IV) в лужному комплексному електроліті як за участі катодного процесу відновлення, так і без неї наведені на рис. 7.

Отже, як видно, внесок катодного процесу у відновлення

сполук Pb (IV) дуже суттєвий. Насичена концентрація плюмбатів досягається, а утворення донних відкладень починається після проходження $0,45 \text{ А} \cdot \text{год/дм}^3$ електрики при відокремленні катоду. Якщо ж катодний процес бере участь у відновленні сполук Pb (IV), донні відкладення утворюються, у повній відповідності до даних Джафарова Е. А., після протікання $5,7\text{--}5,8 \text{ А} \cdot \text{год/дм}^3$ електрики.



Рис. 6. Схема масообмінних процесів у комірці з відокремленим катодом
 МА – мембрана аніонообмінна

Процес накопичення в лужному комплексному розчині сполук Pb (IV) при відокремленні катоду мембраною підпорядковується залежності (5)

$$m = KQ, \quad (5)$$

де $K = 1,063 \times 10^{-2}$ моль/Ф – коефіцієнт у рівнянні накопичення сполук Pb (IV).

У ході експериментів помічено, що катодний осад утворюється у вигляді великих пластинчастих кристалів дендритного типу розмірами $(1-2) \times (1-2)$ мм. Він мав порівняно невелику насипну густину ($1500-1600$ кг/м³), його кристали були вкриті тонким жовтуватим шаром Pb(OH)₂. Зроблено припущення, що, оскільки електроліт увесь час насичується Pb(OH)₂, при відновленні на поверхні катоду іонів п्लомбату тонкий шар розчину стає пересиченим за сполуками двовалентного п्लомбуму (Pb (II)). Зайва кількість п्लомбіту випадає з розчину на поверхні металевго п्लомбуму на катоді у вигляді Pb(OH)₂, пасивуючи активну поверхню металу. Наступний експеримент, проведений з недонасиченим за п्लомбумом електролітом (концентрація сполук Pb (II) складала $0,5$ екв/дм³) показав (рис. 8), що концентрація п्लомбату при електролізі зростає, але значно повільніше, ніж у насиченому за п्लомбітом розчині, і досягає максимуму на рівні 6×10^{-4} моль/дм³ при протіканні 4 А·год/дм³. Після цього концентрація Pb (IV) починає знижуватися, що можна пояснити відновленням сполук Pb (IV) на активній поверхні металевго п्लомбуму. При відокремленні катодного простору від основного об'єму розчину характер залежності майже не відрізняється від такої при насиченні електроліту PbO ($K = 1,069 \times 10^{-2}$ моль/Ф).

Підживити електроліт свіжо осадженим Pb(OH)₂ у промислових умовах вкрай важко. Реальний процес виробництва анодів на підприємстві повинен передбачати підживлення електроліту PbO. Це призведе до додаткового накопичення п्लомбату в електроліті. З огляду на те, що концентрацію сполук Pb (IV) в реагенті PbO нами визначено, зростання концентрації в електролітах сполук Pb (IV) розраховане (рис. 9) згідно з припущенням про 100% анодний та катодний виходи за струмом процесів електроосадження PbO₂ і Pb (металевго п्लомбуму на катоді).

На практиці підвищення концентрації п्लомбату за рахунок підживлення розчину товарним PbO носитиме ступінчатий характер відповідно до завантажень в електроліт чергових порцій реагенту.

Для наступного розрахунку процесу електроосадження PbO₂ необхідно було дослідити вплив

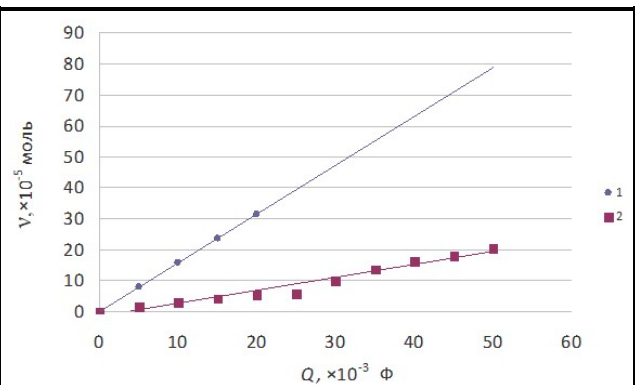


Рис. 7. Кінетика накопичення сполук Pb (IV) в лужному комплексному електроліті, v, моль:
1 – із відокремленням катодного простору;
2 – без відокремлення катодного простору

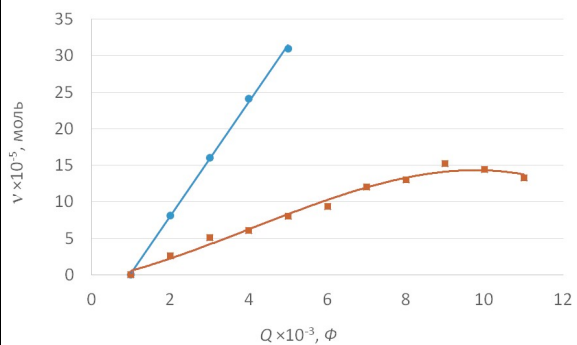


Рис. 8. Кінетика накопичення сполук Pb (IV), v, моль, у комплексному електроліті з концентрацією сполук Pb (II) $0,5$ екв/дм³:
1 – із відокремленням катодного простору;
2 – без відокремлення катодного простору

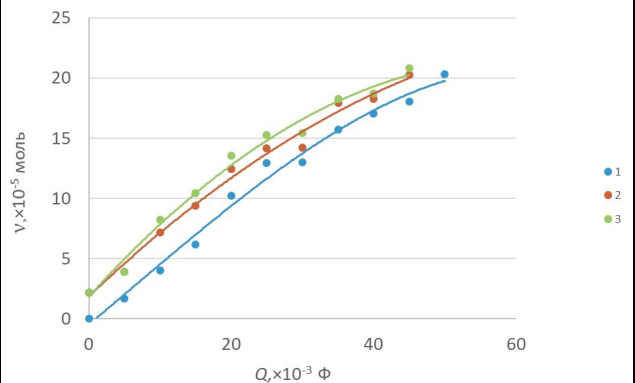


Рис. 9. Кінетика накопичення сполук Pb (IV) в комплексному електроліті без відокремлення катодного простору, v, моль:
1 – приготування і підживлення Pb(OH)₂;
2 – приготування на PbO, підживлення Pb(OH)₂;
3 – приготування і підживлення PbO

підживлення розчину товарним PbO без урахування катодного відновлення плюмбатів. Такі дослідження були виконані, а їх результати наведені на рис. 10.

Залежність маси утвореного плюмбату в електроліті від кількості електрики, що пройшла крізь нього, у даному випадку підпорядковується рівнянню

$$m = C_0 + KQ, \quad (6)$$

де C_0 – концентрація плюмбатів, що накопичуються в електроліті при його приготуванні з товарного PbO.

Відповідно, константа у рівнянні (6) дорівнює для комплексного електроліту $K = 1,072 \times 10^{-2}$ моль/Ф.

Як бачимо, у комплексному електроліті використання товарного PbO для підживлення розчину замість свіжоосажденного Pb(OH)₂ суттєво прискорює накопичення сполук Pb (IV) і досягнення межі розчинності (75×10^{-5} моль/дм³), після чого починається утворення донних відкладень.

Експлуатація процесу електроосадження PbO₂ з безперервним підтриманням концентрації сполук Pb (II) на рівні 0,5 моль/дм³, як і на будь-якому іншому рівні, крім насиченої концентрації, у промислових умовах є дуже важкою. Тому необхідно просторово розділити процеси анодного осадження PbO₂ і відновлення розчинених сполук Pb (IV), рознести їх у різні апарати.

Підживлення електроліту реактивним PbO замість свіжоосажденного Pb(OH)₂ і використання силікатної добавки для покращення механічних і технологічних властивостей катодного осаду плюмбуму додатково загальмує відновлення плюмбатів на катоді. Виходячи з цього, запропоновано відновлювати плюмбати в електроліті шляхом занурення в розчин металевого плюмбуму.

Для розрахунку усього процесу електроосадження необхідно було дослідити кінетику відновлення сполук Pb (IV) на металевому плюмбумі.

Подальші експерименти з вивчення кінетики відновлення сполук Pb (IV) на поверхні металевого плюмбуму проводилися на спеціальній установці. У скляний стакан місткістю 0,3 дм³ наливали 250 см³ досліджуваного розчину, за термостатичних умов (60 °C) приводили його в насичений за сполуками Pb (IV) стан. Вимірювали концентрацію сполук Pb (IV) у розчині. Після цього розчин відділяли від осаду Pb₃O₄. Занурювали в розчин попередньо підготовлені пластинки, вирізані з фольги з металевого плюмбуму загальною площею 30 см². Підготовка полягала в механічному очищенні від шару оксидів, знежирюванні бензином, висушуванні, травленні в 1% розчині азотної кислоти протягом 3 хвилин і ретельній промивці водою. Через кожну годину досліду відбирали пробу 25 см³ і вимірювали концентрацію сполук Pb (IV). Відібрані 25 см³ проби компенсували такою самою кількістю суміші вхідного розчину і розчину, насиченого за плюмбатами, щоб не змінювати концентрації плюмбатів у реакційному об'ємі.

Зроблено припущення, що відновлення Pb (IV) на поверхні металевого плюмбуму – класичний гетерогенний процес, який підпорядковується рівнянню (7)

$$\frac{dm}{d\tau} = -KSC, \quad (7)$$

де m – маса Pb (IV), моль; C – концентрація Pb (IV), моль/м³; τ – час із початку процесу, години; K – константа швидкості процесу відновлення, м/год; S – поверхня металевого плюмбуму, м²; V – об'єм розчину, м³.

$$\frac{VdC}{d\tau} = -K'SC; \quad (8)$$

$$\frac{dC}{d\tau} = -K' \frac{S}{V} C. \quad (9)$$

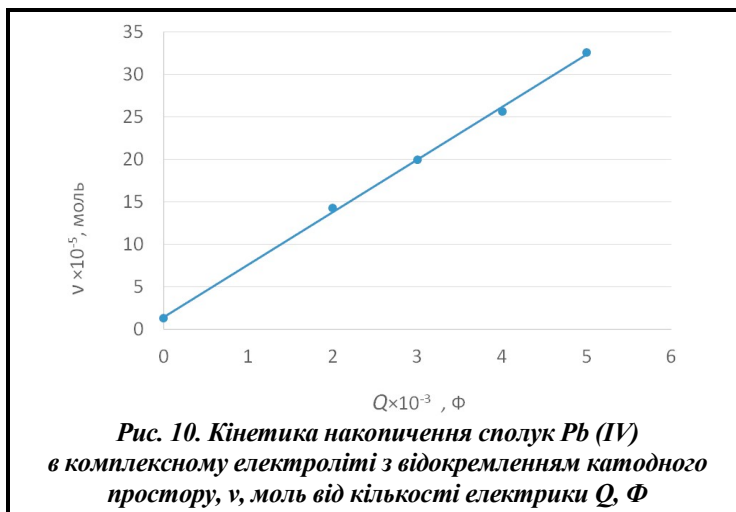


Рис. 10. Кінетика накопичення сполук Pb (IV) в комплексному електроліті з відокремленням катодного простору, v , моль від кількості електрики Q , Ф

Рівняння (9) піддається розподіленню перемінних і аналітичному розв'язанню

$$\frac{dC}{C} = -K' \frac{S}{V} d\tau; \quad (10)$$

$$\ln \frac{C}{C_0} = -K' \frac{S}{V} \tau; \quad (11)$$

$$C = C_0 e^{-K' \frac{S}{V} \tau}, \quad (12)$$

де C_0 – початкова концентрація плюмбатів, моль/м³.

Результати трьох паралельних експериментів із дослідження кінетики відновлення сполук Pb (IV) наведені на рис. 11.

За отриманими нами експериментальними даними розраховано константу швидкості реакції відновлення плюмбатів у комплексному електроліті для електроосадження PbO₂. Згідно з рівнянням (7) ця константа K' дорівнює $0,9673 \times 10^{-2}$ м/год.

Визначення констант у процесах накопичення й відновлення плюмбатів дозволило розрахувати потрібне співвідношення поверхонь аноду й металевого плюмбуму, зануреного в розчин для відновлення плюмбатів. Згідно з рівнянням (5)

$$m = KQ.$$

Перетворимо це рівняння на диференціальну форму

$$\frac{dm}{dQ} = K; \quad (13)$$

$$\frac{dm}{iS_A d\tau} = K; \quad (14)$$

$$\frac{dm}{d\tau} = KiS_A, \quad (15)$$

де i – густина анодного струму, А/м², для отримання ненапруженого осаду становить 200 А/м²; S_A – площа поверхні аноду, м².

У той саме час відповідно до рівняння (7)

$$\frac{dm}{d\tau} = -K' S_{Pb} C,$$

де S_{Pb} – площа поверхні металевого плюмбуму, зануреного в розчин, м²; C – концентрація плюмбатів, моль/м³.

Прирівнюючи швидкості утворення й відновлення плюмбатів, отримуємо таке рівняння:

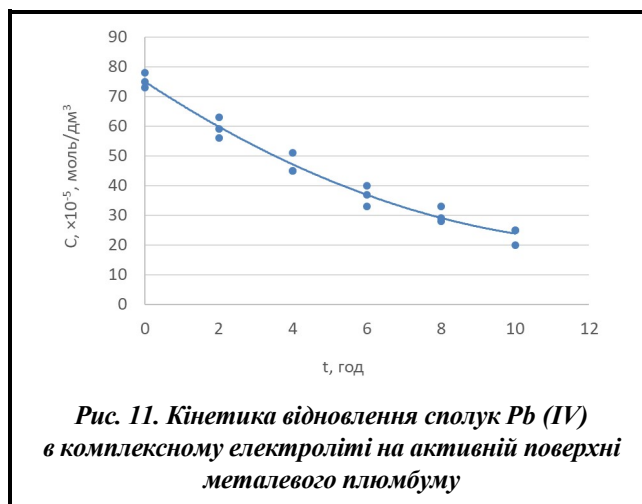
$$KiS_A = K' S_{Pb} C. \quad (16)$$

Звідси виводимо критерій стабільності розчину

$$\frac{S_{Pb}}{S_A} = \frac{Ki}{K'C}. \quad (17)$$

Для комплексного електроліту при підживленні свіжоосадженим Pb(OH)₂ і товарним PbO з урахуванням необхідності підтримання в розчині концентрації плюмбату рівної половині насиченої (37×10^{-5} моль/дм³) співвідношення площ металевого плюмбуму й аноду складає відповідно 5,94 і 5,99 включно з поверхнею катодного осаду.

Таким чином, нами розроблено спосіб попередження утворення донних відкладень при електроосадженні PbO₂ із лужних електролітів, що полягає в зануренні в електроліт металевого плюмбуму, на поверхні якого відбувається відновлення плюмбатів до плюмбітів, які потім беруть участь у процесі електроосадження PbO₂.



Результати та їх обговорення

Розроблений спосіб відновлення сполук Pb (IV), що накопичуються в комплексному електроліті для електроосадження PbO₂, дозволив значно продовжити строк його придатності і, таким чином, нівелювати основний недолік цієї технології. Проте незмінними залишилися інші недоліки лужних електролітів – відносно невелика густина струму (100–200 А/м²), що значно збільшує тривалість процесу отримання товстих шарів покриття, а також поступова карбонізація вільного лугу CO₂ з повітря, яка при накопиченні натрій карбонату унеможливило подальшу експлуатацію розчину. Таким чином, для отримання товстого покриття PbO₂ його осаджували з нітратного електроліту на попередньо осаджений шар тонкого покриття з лужного комплексного електроліту. Осадження основного шару PbO₂ відбувалося на високих густинях струму (500–1000 А/м²). Отримано лабораторний зразок аноду (рис. 12), який піддали ресурсним випробуванням на стенді, наведеному на рис. 1.

Зазначений анод був випробуваний на густині струму 2000 А/м², що у 20 разів перевищує робочі густини струму для процесу електрохімічної водопідготовки, протягом

1450 годин у змішаному розчині натрій сульфату і хлориду концентрацією по 1 екв/дм³ відповідно. Руйнування поверхні аноду й зростання потенціалу аноду не відмічено.

Після констатації анодної стійкості отримано аноди для стендового електролізера розміром робочої частини 180×180 мм (рис. 13).

Процес знезалізнення й нейтралізації сульфідів у високомінервалізованій шахтній воді перевірено при переробці дослідної партії води шахти «Родіна» ПАТ «Кривбасзалізрудком» об'ємом 15 дм³. Склад цієї води наведено у табл. 1.

Таблиця 1. Склад води шахти «Родіна» ПАТ «Кривбасзалізрудком»

Іонний склад, мг/дм ³								Мінералізація, г/дм ³
Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Fe _{заг}	S ²⁻	
1392,4	567,3	30004	46661	4562,1	732,9	30,3	17,2	83,92

Таку воду піддали електрохімічній обробці у прямокутній нержавіючій ванні місткістю 16 дм³. Обробку проводили на одному аноді з симетричним розташуванням двох катодів із нержавіючої сталі. Відстань між катодами й анодом – 20 мм, густина струму становила 300 А/м². У розчині безперервно вимірювали окисно-відновний (редокс) потенціал. Шахтну воду інтенсивно перемішували пропелерною мішалкою. У ході електролізу відбувалося поступове підвищення окисно-відновного потенціалу. Електроліз проводили до досягнення потенціалу розчину +726 мВ. Тривалість електролізу становила 2,5 години. Початковий редокс-потенціал становив 200 мВ. При досягненні редокс-потенціалу -100; 0; 200; 300; 400; 500; 600; 700; 726 мВ відбирали пробу розчину, фільтрували крізь фільтр «синя стрічка» й аналізували його на вміст іонів Fe²⁺. Залежність концентрації розчинених сполук феруму від редокс-потенціалу наведена на рис. 14.

У подальшому отриману шахтну воду піддали глибокій переробці з отриманням 115 г Na₂SO₄, 1154 г NaCl, 60 г кальцій-магнієвого шламу і 14 л конденсату з електропровідністю 2 мкСм/см,

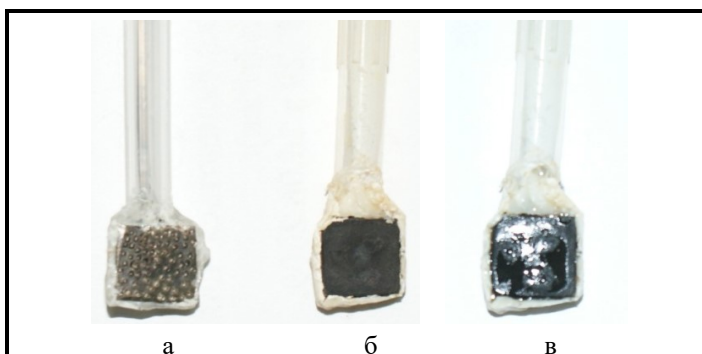


Рис. 12. Зразки анодів.

а – титанова основа для отримання анода; б – та ж основа з MnO₂ захисним підшаром; в – готовий анод із покриттям PbO₂, що має металевий блиск

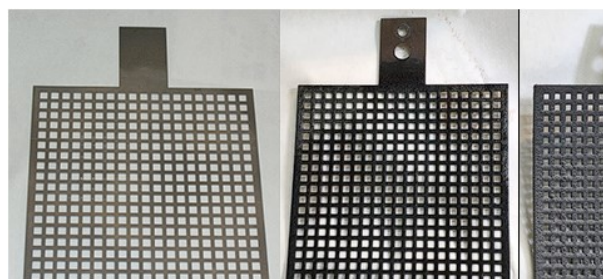


Рис. 13. Титанова основа для стендового аноду (а), підшар MnO₂ (б) й готовий анод із покриттям PbO₂ завтовшки 3 мм (в)

придатного після доочищення для використання як живильної води котлів ТЕС. У ході експерименту руйнування поверхні активного покриття PbO_2 не відмічено.

Таким чином, отримано стійкий інертний анод, який не містить благородних металів і може використовуватися не лише у процесах водопідготовки, а й інших електрохімічних процесах для очищення стічних вод, отримання хлоратів, перхлоратів і персульфатів, а також у процесах отримання гальванічних покриттів й очищення гальваностоків, у тому числі при значних концентраціях хромат- і нітрат-іонів за умови безперервної анодної поляризації.

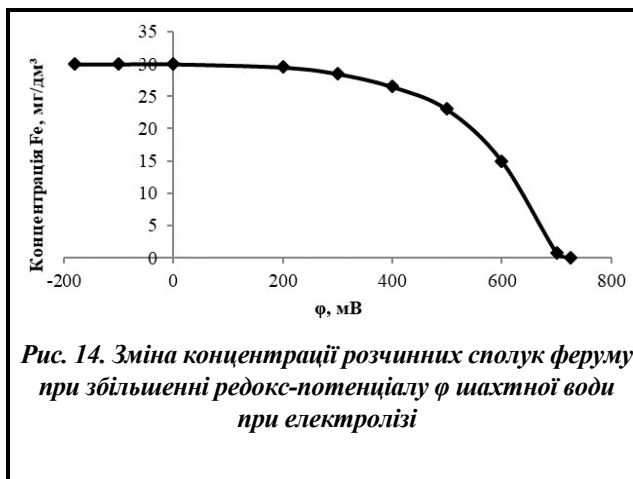


Рис. 14. Зміна концентрації розчинних сполук феруму при збільшенні редокс-потенціалу ϕ шахтної води при електролізі

Висновки

Розроблено спосіб отримання стійких інертних анодів на основі титану з активним покриттям PbO_2 , що не містять благородних металів і їх сполук. Із їх застосуванням проведено експериментальне вилучення сполук заліза й сульфідів із води шахти «Родіна» ПАТ «Кривбасзалізрудком». Проведено глибоку переробку знезалізненої води згаданої шахти з отриманням конденсату, придатного для одержання живильної води для теплоенергетики.

Розроблені аноди значно розширюють сферу застосування електрохімічних процесів. Вони можуть використовуватися для водопідготовки в теплоенергетиці, очищення стічних вод різного мінерального й органічного складу, хіміко-технологічних процесів отримання окисників тощо.

Література

1. Mykhaylenko V., Yurchenko V., Antonov O., Lukianova O., Gil Z. Advanced technologies for processing liquid waste of galurgical productions environmental problems. *Environmental Problems*. 2021. Vol. 6. No. 1. P. 1–6. <https://doi.org/10.23939/ep2021.01.001>.
2. Слесаренко О. А., Жарский И. М., Лецко В. В., Воропаев Л. Е. Способ изготовления анода с покрытием из диоксида марганца. А.С. СССР № 1546516, заявлено 10.07.1987, № 4281164, опубликовано 28.02.1990.
3. Кебадзе Ж. М., Джапаридзе Л. Н., Пруидзе В. П., Динкевич Ф. Э., Калиновский Е. А., Чахунашвили Т. А., Какурия Л. Ш. Способ изготовления титан-диоксидномарганцевого анода для производства электролитического диоксида марганца. Патент РФ № 1788088, заявлено 29.09.1989, № 4741499, опубликовано 15.01.1993.
4. Кокарев Г. А., Бобрин С. В., Кодинцев И. М., Михайлов В. В., Абрамчук А. П., Мазанко В. Ф., Фальченко В. М., Мазанко А. Ф., Львович Ф. Способ изготовления анода для электролитического получения диоксида марганца. Патент РФ № 1426144, заявлено 08.01.1987, № 4176814/26, опубликовано 10.07.1999.
5. Смирницкая И. В. Получение металлооксидного электрода на основе оксидов кобальта, марганца и никеля: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.17.03 / Южно-Российский государственный технический университет (Новочеркасский политехнический институт), Новочеркасск, 2010. 15 с.
6. Джапаридзе Л. Н., Чахунашвили Т. А., Калиновский Е. А., Кебадзе Ж. М., Динкевич Ф. Э., Кервалишвили З. Я., Россинский Ю. К., Гринберг Н. В., Роква Т. В., Стриха Э. М., Дрозденко В. А., Богданов Э. А. Способ изготовления анода для электролитического получения диоксида марганца. А.С. СССР № 1661247, заявлено 11.05.1988, № 4460187, опубликовано 07.07.1991.
7. Кладити С. Ю. Электроосаждение оксидных материалов, модифицированных соединениями молибдена (VI) и их функциональные свойства: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.03 / Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Москва, 2015. 121 с.
8. Devilliers D., Dinh T. M. T., Mahe E., Xuan L. Preparation and use of Ti/PbO₂ anodes for the oxidation of Cr(III). 2003. <https://www.electrochem.org/dl/ma/203/pdfs/2271.pdf>.
9. Shmychkova O.B., Luk'yanenko T. V., Amadelli R., Velichenko A. B. The electrochemical oxidation of 4-nitroaniline and 4-nitrophenol on modified PbO₂-electrodes. *Bulletin of Dnipropetrovsk University. Series Chemistry*. 2017. Vol. 25. Iss. 1. P. 27–35. <https://doi.org/10.15421/081705>.
10. Sauer L., Kralik D., Izak P., Slouka Z., Pribyl M. Effects of aqueous systems and stabilization membranes on the separation of an antibiotic precursor in a microextractor. *Separation and Purification Technology*. 2022. Vol. 292. Paper ID 121050. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.121050>.

11. Tong S., Zhang T., Ma C. Oxygen evolution behavior of PTFE-F-PbO₂ electrode in H₂SO₄ solution. *Chinese Journal of Chemical Engineering*. 2008. Vol. 16. Iss. 6. P. 885–889. [https://doi.org/10.1016/S1004-9541\(09\)60011-2](https://doi.org/10.1016/S1004-9541(09)60011-2).
12. Grimmig R., Gillemot P., Stucki S., Gunther K., Baltruschat H., Witzleben S. Operating an ozone-evolving PEM electrolyser in tap water: A case study of water and ion transport. *Separation and Purification Technology*. 2022. Vol. 292. Paper ID 121063. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.121063>.
13. Wang Y.-H., Chen Q. -Y. Anodic materials for electrocatalytic ozone generation. *International Journal of Electrochemistry*. 2013. Vol. 2013. Article ID 128248. <https://doi.org/10.1155/2013/128248>.
14. Гиренко Д. В., Груздева Е. В. Физико-химические свойства диоксида свинца, осажденного из метансульфонатного электролита. *Вопросы химии и химической технологии*. 2011. № 4 (1). С. 129–132.
15. Антонов О. В., Михайленко В. Г., Тульський Г. Г. Вдосконалення технології одержання плюмбум двооксидного покриття з лужних електролітів. *Вісник Харківського національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут». Тематичний випуск: Хімія, хімічна технологія і екологія*. 2008. № 16. С. 8–11.
16. Джафаров Э. А. Электроосаждение, свойства и применение двуокиси свинца. Баку: Изд-во АН Азерб. ССР, 1967. 101 с.

Надійшла до редакції 26.10.2022