

УДК 541.135:541.138.2:661.666.2:621.35

КОРРОЗИОННАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ АНОДОВ ИЗ ДИОКСИДА СВИНЦА В УСЛОВИЯХ ОБРАЗОВАНИЯ ОЗОНА И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ СИНТЕТИЧЕСКИХ АЛМАЗОВ ОТ ПРОДУКТОВ СИНТЕЗА

А. А. ЧЕРНИК

Белорусский государственный технологический университет, ул. Свердлова 13а, 220630 г. Минск, Беларусь.

Исследована коррозионная устойчивость электродов на основе диоксида свинца в условиях выделения озона и электрохимической очистки ультрадисперсных алмазов от продуктов синтеза в растворах серной, хлорной и фосфорной кислот. Показана высокая стабильность таких анодов при плотности тока $0,5 \text{ А/см}^2$. Скорость коррозии после 100 ч работы снижается до величины $10^{-5} \text{ г/(см}^2 \cdot \text{ч)}$.

Введение. Синтетические алмазные микропорошки находят все большее применение в технике и технологии. Удовлетворить потребности промышленности в этом материале можно только за счет рекуперации ультрадисперсных алмазов (УДА) из отработанного алмазосодержащего инструмента и искусственного синтеза. Синтез алмазных порошков связан с такими трудностями, как извлечение синтезированных УДА из продуктов синтеза. Применяемые в настоящее время методы очистки не удовлетворяют запросы экологии. Использование для очистки УДА окислительно-восстановительных систем на основе Mn(VII)/Mn(II) [1] и Cr(VI)/Cr(III) [2] позволяют регенерировать рабочие растворы. По сравнению с химическими методами очистки электрохимический является более совершенным. Наложение анодной поляризации позволяет интенсифицировать процесс окисления углеродсодержащих примесей и организовать замкнутый цикл с регенерацией рабочего раствора [3]. Показано, что при окислении графитового порошка и шихты с УДА с использованием диоксидсвинцового анода потенциал последнего достигает величины достаточной для интенсивного образования озона, а выход по току озона может достигать 13% [4]. Участие озона в окислении углерод- и металлосодержащих примесей позволяет значительно интенсифицировать процесс очистки УДА. При этом следует особое внимание уделить коррозионной устойчивости применяемых электродов, в частности диоксида свинца, в условиях выделения озона и электрохимической очистки УДА от продуктов синтеза.

Целью работы явилось исследование коррозионной устойчивости электродов на основе ди-

оксида свинца в условиях выделения озона и электрохимической очистки УДА от продуктов синтеза.

Методика эксперимента. Электроды из $\beta\text{-PbO}_2$, обладающие повышенной коррозионной стойкостью благодаря беспористой стеклообразной структуре толщиной 1 мм, были получены, согласно работы [5], на подложке графита МПГ-6. Состав полученных осадков до и после поляризации исследовался с помощью рентгеновского анализатора (дифрактометр ДРОН-3) на Co-K_α -излучении при 1000 имп./с. Перед проведением исследований электроды обрабатывались HNO_3 и многократно промывались дистиллированной водой. Площадь электродов – 4 см^2 . Остальная поверхность изолировалась перхлорвиниловым лаком.

Выделение озона проводилось в гальваностатическом режиме в стандартной электрохимической ячейке. Выход по току озона определялся иодометрически.

Определение скорости коррозии электродов в процессе выделения озона проводили в гальваностатических условиях в двухэлектродной ячейке. Поляризация для проведения коррозионных испытаний и выделения озона осуществлялась источником питания постоянного тока марки Б5-48. В качестве противоиэлектрода использовалась сетка из нержавеющей стали. Соотношение анодной и катодной поверхностей составляло 1:1. Сила тока контролировалась прибором М20-15. Напряжение на ячейке измерялось цифровым высокоомным вольтметром Щ1312 с точностью измерения до 0,15%. После поляризации электроды промывали дистиллированной водой, высушивали при температуре 150 °С в течение 4 ч и взвешивали на ана-

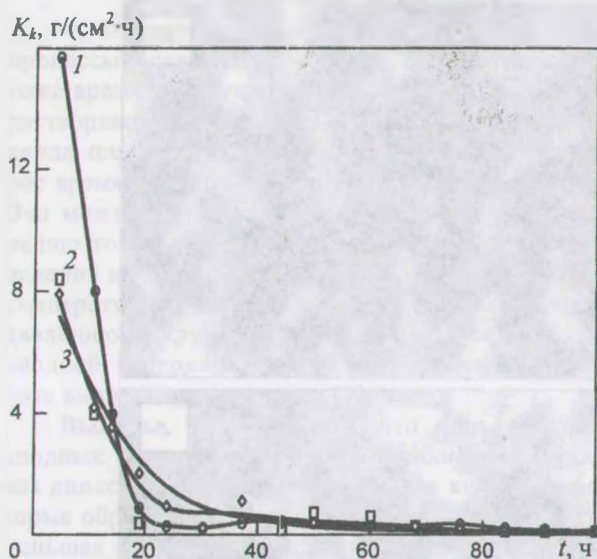


Рис. 1. Изменение скорости коррозии диоксида свинца в 2 M растворах H₂SO₄ (1), HClO₄ (2) и H₃PO₄ (3) при температуре 10 °С и плотности тока 0,5 А/см²

литических весах марки ВЛР с точностью до $\pm 5 \cdot 10^{-5}$ г.

Охлаждение осуществлялось проточной водопроводной водой, температура поддерживалась с помощью термостата марки U2^С с точностью ± 1 °С.

Вид и характер изменения поверхности электродов до и после поляризации исследовались с помощью электронной сканирующей микроскопии (РЭМ-100У).

Все используемые реактивы соответствовали квалификации «хч».

Результаты и обсуждение. Кинетика изменения скорости коррозии PbO₂ при токовой нагрузке 0,5 А/см² в исследованных растворах кислот представлена на рис. 1. Выход по току озона в этих же условиях составил: в серной хлорной и фосфорной кислотах — 4,67; 4,82; 8,28%, соответственно. Максимальная скорость коррозии в первые часы электролиза наблюдалась в растворе серной кислоты и составляла $1,6 \cdot 10^{-2}$ г/(см²·ч). Во всех случаях скорость коррозии резко снижалась в первые 20 ч электролиза. При этом скорость коррозии диоксида свинца в растворах хлорной и серной кислот достигала величин $4 \cdot 10^{-4}$ и $8 \cdot 10^{-4}$ г/(см²·ч) соответственно. В растворе фосфорной кислоты скорость коррозии также снижалась и в процессе электролиза продолжала снижаться. Спустя 100 ч потери в массе во всех электролитах становится трудно зафиксировать на весах чувствительностью 10^{-5} г.

Были сделаны фотографии поверхности электродов до и после коррозионных испытаний с использованием растрового электронного микроскопа (рис. 2). Так, поверхность неполяризованного электрода (рис. 2а, б) достаточно ровная и гладкая с отсутствием заметных пор и границ между кристаллами, кристаллы ровные, ориентиро-

ванные, размером до 5 мкм. После 50 ч поляризации при $i = 0,5$ А/см² в растворах H₂SO₄, HClO₄ и H₃PO₄ происходит заметное изменение как характера поверхности, так и формы, и размеров кристаллов. Наиболее сильно поврежден анод, поляризованный в серной кислоте (рис. 2в, г), что обусловлено максимальной начальной коррозией в этом электролите (рис. 1). На поверхности электрода отчетливо видны кратеры, образовавшиеся в результате механического разрушения активного слоя бурно выделяющимся кислородом и озоном. При этом происходило дробление кристаллов поверхности электрода. На поверхности наблюдается большое количество эрозий, которые образовались из разрушенных пор. Основное разрушение происходит на границе пор с увеличением размеров разрушений (рис. 2в, г). При увеличении $\times 10000$ (рис. 2г) видно, что кристаллы разрушены, их размеры уменьшились, края сгладились. Происходит разрыхление поверхности.

В растворе хлорной кислоты (рис. 2д) наблюдалось выравнивание профиля поверхности в процессе поляризации с образованием небольшого числа язв, связанных с разрушением и увеличением размера пор в активном слое PbO₂. Как и в растворе серной кислоты, происходило разрыхление поверхности за счет дробления и разрушения кристаллов, которые в этом случае становились менее ассоциированы и слабо связанными с поверхностью (рис. 2е).

Как и в случае раствора H₂SO₄ на аноде в растворе фосфорной кислоты (рис. 2ж) наблюдаются следы механического разрушения поверхности. Однако эти разрушения менее выражены. Поверхность электрода по сравнению с исходным образцом несколько выравнивалась. При этом на поверхности почти отсутствуют мелкие кристаллы (рис. 2з).

Таким образом, полученные результаты дают основание для следующих выводов.

Известно [6], что при высокой анодной поляризации в условиях низкого рН диоксид свинца может растворяться с образованием иона Pb⁴⁺. Уравнения



показывают пределы стабильности иона Pb⁴⁺ в условиях изменения потенциала и показателя рН. Ионы Pb⁴⁺, благодаря высокому потенциалу, диффундируют вглубь раствора и могут взаимодействовать с водой, подвергаясь гидролизу и выпадая в осадок в виде мелкодисперсного порошка PbO₂.

В концентрированных растворах кислот при высоком анодном потенциале протекают процессы реакции (1) и (2). Различия в начальной скорости коррозии и характере поверхности диоксида свинца в растворах серной, хлорной и фосфорной кислот связаны с различными процессами разру-

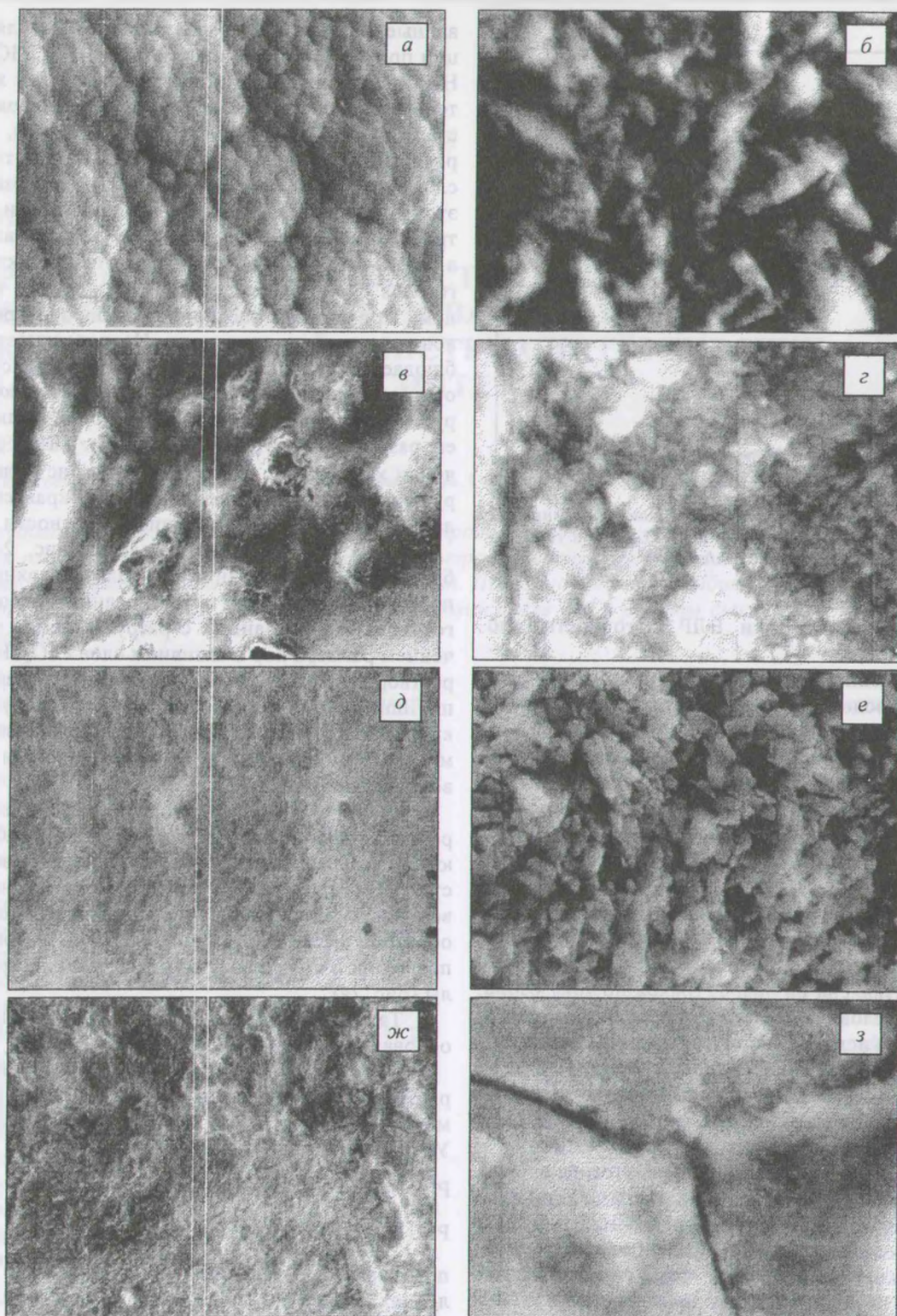


Рис. 2. Поверхность электродов: а, б – до коррозионных испытаний; в, г, д, е, ж, з – после электролиза в 2 М растворах: в, г – H_2SO_4 ; д, е – HClO_4 ; ж, з – H_3PO_4 при увеличении а, в, д, ж – $\times 160$; б, г, е, з – $\times 10^4$

шения поверхности электрода. Как следует из рис. 1, минимальная скорость коррозии после 50 ч поляризации наблюдается в растворе хлорной кислоты, что, вероятно, связано с осаждением на аноде части растворенных продуктов коррозии.

Это подтверждается следующими данными.

В ячейке отсутствовал осыпавшийся порошок PbO_2 , тогда как поверхность анода была покрыта тонкодиспергированными плохосвязанными с основной кристаллами диоксида свинца, а катод – губчатым свинцом (рис. 2е).

В растворах серной и фосфорной кислот вви-

ду нерастворимости одноименных солей свинца процессы осаждения на аноде не протекают. В тоже время образующаяся на аноде пленка из нерастворимых солей свинца и накапливающихся у анода плохорастворимых поликислот на некоторое время блокируют часть анодной поверхности. Это может привести к неоднородному распределению тока на аноде в условиях бурного газовыделения и, как следствие, образованию локальных температурных перенапряжений, приводящих к давлению в хрупком материале и расслаиванию анодной поверхности. Это подтверждается в работе американских ученых [7].

Выводы. Установлено, что при высоких анодных потенциалах сначала наибольшая коррозия диоксида свинца наблюдается в кислотах, которые образуют нерастворимые соли свинца, наименьшая – в кислотах, образующих растворимые соли свинца. Однако после 50 ч работы скорость коррозии выравнивается.

ЛИТЕРАТУРА

1. Черник А. А., Дроздович В. Б., Жарский И. М. Очистка дисперсных алмазов от углеродсодержащих примесей с использованием окислительно-восстановительных систем // Журнал прикладной химии, 68 (1995), № 10, 1620–1624

2. Черник А. А., Жарский И. М. Очистка синтетических дисперсных алмазов от углеродсодержащих примесей в сернокислых растворах оксида хрома (VI) // Журнал прикладной химии, 71 (1998), № 6
3. Черник А. А., Жарский И. М. О возможности электрохимической очистки синтетических алмазных микропорошков от углеродсодержащих примесей // Журнал прикладной химии, 70 (1997), № 4, 597–601
4. Черник А. А., Дроздович В. Б., Жарский И. М. Влияние поляризации и фторид-ионов на кинетику процесса озонвыделения в сильнокислых и нейтральных электролитах на электроде из двуокиси свинца // Электрохимия, 33 (1997), № 3, 284–288
5. Черник А. А., Дроздович В. Б., Жарский И. М. Выделение озона в растворах серной и хлорной кислот на электродах из диоксида свинца // Электрохимия, 33 (1997), № 3, 289–292
6. Carr J. P., Hampson N. A. The lead dioxide electrode // Chemical Reviews, 72 (1972), № 6, 679–703
7. Foller P. C., Tobias C. W. The Mechanism of the Disintegration of Lead Dioxide Anodes under Conditions of Ozone Evolution in Strong Acid Electrolytes // J. Electrochem. Soc., 129 (1982), № 3, 567–570

Chemik A. A.

Corrosion stability of lead dioxide anodes under conditions of ozone formation and electrochemical clearing of synthetic diamonds from products of synthesis.

A corrosion stability of lead dioxide electrodes under conditions of ozone evolution and electrochemical clearing of ultradispersed diamonds (UDA) from products of synthesis in solutions of sulfuric, chloric, phosphoric acids has been investigated. High stability of the anodes at current up to 0,5 A/cm² was shown and investigated. The rate of their corrosion after 100 hrs operation reduced to 10⁻³ g/(cm²·h).

© А. А. Черник, 1998.