

Очищенные оксиды рения для перевода в желаемые соли (перренаты калия, натрия, лития или аммония) обрабатываются азотной кислотой или перекисью водорода до полного растворения осадка с последующей нейтрализацией раствора соответствующими гидроокисями: КОН, NaOH и т.д. Полученный при этом водный раствор соответствующей соли может быть упарен для извлечения собственной соли рения. Исходя из этого для приготовления щелочной смеси исходных растворов (регенерируемого и восстанавливающего) целесообразно применять гидроксиды тех металлов, перренаты которых необходимо получить регенерацией.

Контрольные опыты с перренатом аммония (NH_4ReO_4 концентрации 10 г/л) показали, что при использовании описанной методики извлечения рения в виде оксидов состава $\text{ReO}_2 \cdot \text{Re}_2\text{O}_5$ эффективность достигает 75 %. Для более полного его извлечения следует после первого этапа восстановления и отделения осадка повысить концентрацию перренат-иона путем выпаривания фильтрата и затем подвергнуть его повторной обработке с помощью ТБГН. Целесообразно аналогично поступать и с растворами, полученными в результате промывки водой и разбавленной соляной кислотой.

Таким образом, описанная выше методика регенерации солей рения по сравнению с известными обладает достаточной простотой, не требует сложной технологии и оборудования, дорогих реактивов, больших затрат времени (весь процесс восстановления и регенерации занимает около 1 ч по каждому этапу). Методика может найти применение в лабораторной и научно-исследовательской практике, а при дальнейшем совершенствовании, — возможно, и в производственных условиях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Меклер Л.И., Лебедев К.Б. Извлечение рения из водных растворов. — В сб.: Ионообменные материалы и их применение. М., 1968, с. 151.
2. Анцыгина Н.Н., Хаин В.С. Реакции тетраборгидрида натрия с перренатом натрия. — Ж. Всесоюз. хим. общества им. Менделеева, 1974, 19, № 3, с. 348.
3. Мочалов К.Н., Хаин В.С., Гильманшин Г.Г. Обобщенная схема гидролиза борогидридиона и диборана. — Докл. АН СССР, 1965, 162, № 3, с. 613.
4. Ермакова М.И., Гуква Ю.Л. Получение и свойства различных форм ReO_3 и ReO_2 . — В сб.: Рений. Химия, технология, анализ: Тр. IV Всесоюз. совещ. по проблеме рения. М., 1976, с. 39.
5. Bock R., Herrmann M. Die Verteilung anorganischer Fluoride zwischen wässriger HF — Lösungen und organischen Lösungsmitteln. — Z. für anorganische und allgemeine Chemie, 1956, 284, N 4—6, 288.
6. Vatríajam V. Die extraktive Abtrennung des Rheniums aus schuefelsauren Lösungen und ihre analytische Anwendung. — Z. für analytische Chemie, 1966, 219, N 1, s. 128.

УДК 541.138.3

А.Н. ТРЕТЬЯК, Г.И. НОВИКОВ, д-р хим. наук,
Г.А. ГРИШАЕВА, канд. техн. наук (БТИ),
Г.М. БУТЫРИН, канд. техн. наук (НИИ графит г. Москва),
Н.Я. ШУЛЕПОВА (БТИ)

ВЫБОР УСЛОВИЙ ПРИГОТОВЛЕНИЯ УГОЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

В предыдущем сообщении [1] нами рассматривалось влияние органических катализаторов (природы центрального атома, типа лиганда) на электро-

химическую активность воздушного газодиффузионного электрода, которая существенно зависит от условий его приготовления.

Методика приготовления электрода заключалась в смешивании активной массы [активированный уголь марки АГ-3 и фталоцианин кобальта (CoPc)] с фторопластом марки ФП-4Д, нанесении полученной смеси на металлическую сетку, прессовании и спекании в вакууме при 300 °С. Активная масса готовилась осаждением фталоцианина кобальта на АГ-3 (фракция 40–90 мк) из раствора в концентрированной серной кислоте (17 М). Уголь АГ-3 активировался в токе водорода при 900 °С в течение 2 ч и имел удельную поверхность $S_{уд}$ по БЭТ, равную 1200 м²/г. Фторопласт использовался в виде водной суспензии.

Настоящая работа посвящена изучению влияния давления прессования (Р, кг/см²), количества фторопласта ($C_{ФП-4Д}$, вес. %), фталоцианина кобальта (C_{CoPc} , вес. %) на электрохимическую активность (i , мА/см²) и пористую структуру электрода.

Электрохимическая активность электродов изучалась в полуэлементе в 4,5 н Н₂SO₄. В качестве электрода сравнения использовали Нг–НгSO₄-электрод.

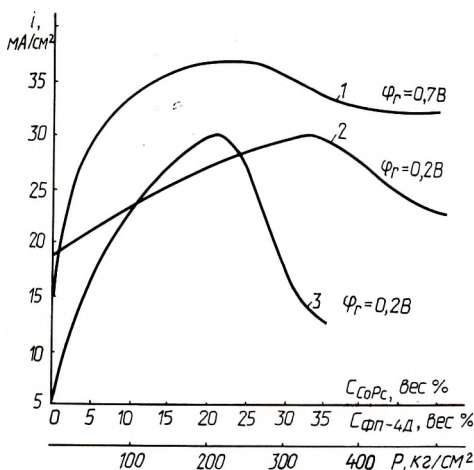


Рис. 1. Эквипотенциальные разрезы поляризационных кривых, i равно 1 – f (C , вес % CoPc); 2 – f (P , кг/см²); 3 – f (C , вес % ФП-4Д).

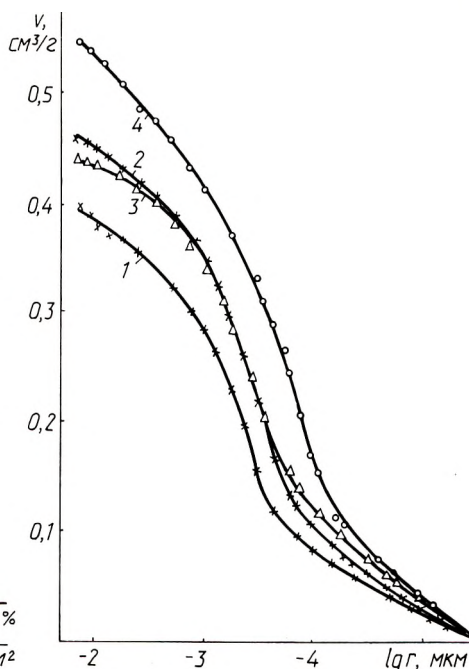


Рис. 2. Интегральные кривые распределения пор по радиусам: 1 – 80% АГ-3, 20% ФП-4Д, $P = 500$ кг/см², $r_{max} = 2820 \text{ Å}$; 2 – 80% АГ-3, 20% ФП-4Д, $P = 434$ кг/см², $r_{max} = 3160 \text{ Å}$; 3 – 80% АГ-3, 20% ФП-4Д, $P = 170$ кг/см², $r_{max} = 3550 \text{ Å}$; 4 – 60% АГ-3, 20% ФП-4Д, 20% CoPc, $P = 370$ кг/см², $r_{max} = 7940 \text{ Å}$.

На рис. 1 потенциалы приведены к водородной шкале в том же растворе. Пористую структуру электродов изучали методом ртутной порометрии [2]. На рисунке представлены кривые, полученные при эквипотенциальных разрезах поляризационных кривых. Кр. 2 показывает зависимость электрохимической активности электрода от давления прессования ($0 \leq P \leq 550 \text{ кг/см}^2$) при содержании фторопласта $C_{\text{ФП-4Д}} = 20 \text{ вес. \%}$ и потенциале $\varphi = 0,2 \text{ В}$. Вначале, с увеличением давления прессования, наблюдается рост плотности тока, снимаемого с электрода. Это, вероятно, связано с повышением его электропроводности. При $P = 370 \text{ кг/см}^2$ наблюдается максимум. Далее, с увеличением P , активность электрода снижается, что обусловлено изменением пористой структуры электрода.

Следует отметить, что структура газодиффузионного электрода весьма сложна. Она определяется, с одной стороны, структурой самого угля (так называемая "первичная структура"), с другой — составом и условиями формирования электрода из смеси угля и связующего материала, т.е. поровым пространством между частицами угля ("вторичная структура").

На рис. 2 (кр. 1–3) показаны интегральные кривые распределения пор по радиусам для электродов с $C_{\text{ФП-4Д}} = 20 \text{ вес. \%}$ и различным давлением прессования. Из сопоставления кр. 1 с кр. 2 и 3 следует, что для $P = 500 \text{ кг/см}^2$ (кр. 1) уменьшается удельный объем пор (V) ($\sim 0,05 \text{ см}^3/\text{г}$) и снижается их максимальный радиус (r_{max}).

Кривой 3 на рис. 1 показана эквипотенциальная ($\varphi_r = 0,2 \text{ В}$) зависимость плотности тока от количества введенного фторопласта при $P = 370 \text{ кг/см}^2$. Для содержания фторопласта $C_{\text{ФП-4Д}} = 20 \text{ вес. \%}$ наблюдается максимум i , что, вероятно, связано с изменением электропроводности электрода, так как интегральные кривые распределения пор по радиусам совпадают в широком интервале $C_{\text{ФП-4Д}}$. Аналогичная зависимость имеет место и для электродов из сажи [3].

Зависимость активности электродов от количества фталоцианина кобальта $i = f(C_{\text{CoPc}})$ при $P = 370 \text{ кг/см}^2$ и $C_{\text{ФП-4Д}} = 20 \text{ вес. \%}$ представлена кр. 1 на рис. 1 с максимумом для $C_{\text{CoPc}} = 20\text{--}25 \text{ вес. \%}$.

Пленочное покрытие частиц угля АГ-3 СоРс снижает прессуемость активной массы электрода, что следует из сравнения кр. 2, 3 с кр. 4 (см. рис. 2). В данном случае отмечаются существенно больший удельный объем пор V (на $0,1 \text{ см}^3/\text{г}$) и максимальный радиус пор (r_{max}).

Таким образом, на основании приведенных исследований можно утверждать, что наибольшей электрохимической активностью обладают угольные электроды, состоящие из 20 вес. % ФП-4Д, 60 вес. % АГ-3 и спрессованные при $P = 370 \text{ кг/см}^2$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Электровосстановление кислорода воздуха на электроде из АГ-3 с органическими катализаторами в сернокислом растворе/ Г.И.Новиков, Г.А.Гришаева, Н.П.Матвейко, А.Н.Третьяков. — В сб.: Химия и химическая технология, 1981, вып. 16, с.42–44.
2. Бутырин Г.М. Высокопористые углеродные материалы. — М., 1976. — 188 с.
3. Механизм работы газодиффузионных угольных электродов. 1. Структура и электрохимическая активность электродов на основе сажи/А.В.Дрибинский, М.Р.Тарасевич, Р.Х.Бурштейн и др. — Электрохимия, 1977, т. 13, с. 1631.