

ОКСИДНЫЕ АНОДНЫЕ ЭЛЕКТРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО СИНТЕЗА

The creation of anode materials with high electrocatalytic and corrosion properties is an actual problem. The doping of PbO_2 is an effective method for change its properties. The doping PbO_2 and SnO_2 materials were investigated for oxidizer synthesis. The electrochemical activity of dioxide anodes was established by using cyclic voltamperometric and other methods. The kinetic characteristics of doping electrode materials are calculated for these processes.

Разработка методов направленного синтеза новых материалов с заданными свойствами является одним из приоритетных направлений современной науки. При этом все большее внимание уделяется различным электрохимическим методам, позволяющим управлять составом и свойствами получаемых материалов путем изменения режимов электролиза и состава электролитов. Sn^{2+} и Pb^{2+} .

Одним из приоритетных направлений современных технологий очистки и обезвреживания отходов и выбросов является использование электрохимически чистых окислителей, таких как озон, пероксокарбонаты, пероксобораты. Для синтеза таких окислителей необходимы электродные материалы с высокими электрокаталитическими и коррозионными свойствами.

Анодные электродные материалы на основе диоксида свинца находят широкое применение в электрохимическом производстве окислителей и при очистке сточных вод, где в ряде случаев успешно конкурируют с электродами из благородных металлов.

Электроосажденный диоксид свинца обладает рядом ценных свойств, позволяющих использовать его взамен платины в качестве нерастворимого анода в ряде процессов электрохимического синтеза. К этим свойствам относятся: 1) химическая стойкость в растворах H_2SO_4 , HCl , HClO_3 , HCl_4 ; 2) высокая электропроводность, сравнимая с электропроводностью металлов; 3) высокое перенапряжение кислорода, сравнимое с перенапряжением кислорода на платине; 4) простота изготовления; 5)

сравнительно высокая эрозионная стойкость и др.

В настоящее время уделяется большое внимание разработке новых анодных материалов, в особенности для реакций окисления в водных растворах, связанных с переносом кислорода от H_2O к продуктам реакции. Для таких случаев электрокаталитические свойства диоксида свинца представляют значительный интерес, поскольку PbO_2 успешно используется в многочисленных реакциях анодного электросинтеза, имеющих большое практическое значение.

Введение в электролит осаждения небольших количеств ионных добавок приводит к изменению закономерностей электроосаждения и физико-химических свойств получаемых оксидов. Такие эффекты наблюдались в присутствии в растворе небольших количеств анионов, а также ионов железа, кобальта, мышьяка и висмута. Добавки поверхностно-активных веществ в процессе электроосаждения также могут внедряться в растущий осадок, образуя композиционные покрытия с содержанием добавки до 20 весовых %.

Активность анодно-осаждаемых пленок диоксида свинца в реакциях переноса кислорода может быть значительно увеличена при допировании PbO_2 различными катионными или анионными допантами в процессе окисления. Так, например, при включении в состав пленок β - PbO_2 соединений Bi (III) при совместном электроосаждении электрокаталитическая активность последних значительно возросла (скорость окисления Mn (II) в кислых растворах возросла в 25 раз, а фенола – в 100).

Целью данной работы было получение анодов на основе диоксида свинца, допированных SnO_2 для использования в процессе получения окислителей (O_3 , H_2O_2 и др.). Материалом основы являлся графит марки МПГ-6, катодом – свинцовые пластины. Образцы получены из электролитов на основе простых солей Sn^{2+} и Pb^{2+} с различным соотношением компонентов в диапазоне плотностей тока 1-5 А/дм².

Соотношение концентраций $C_{Pb^{2+}}:C_{Sn^{2+}}$ в электролите изменялось в диапазоне от 1:4 до 6:1, при этом были получены оксидные композиции

различного состава. Электрохимические измерения проводились в стандартной электрохимической ячейке ЯСЭ-2 с использованием потенциостата IPC-Pro M и комплекта программного обеспечения. Толщина синтезируемых покрытий составляла около 50 мкм. Температура синтеза покрытий – комнатная.

Установлено значительное влияние соотношения компонентов электролита на выход по току и кристаллическую структуру оксидного покрытия. При снижении концентрации солей Pb^{2+} и Sn^{2+} в электролите наблюдалось нарушение структуры покрытия. В случае понижения концентрации основных компонентов ниже предельных величин осаждения покрытия на графитовой подложке не происходило.

Полученные образцы были исследованы в растворах серной кислоты в диапазоне концентраций 0,25–1,0 моль/л, а также в растворах хлорной и борфтористоводородной кислот. Установлено, что ход зависимостей имеет сходный характер для всех концентраций, причем в области потенциалов 1,7–2 В наблюдается излом, обусловленный изменением основного процесса, протекающего на электроде.

Анализ поляризационных кривых выполнен в координатах потенциал-логарифм плотности тока (координаты Тафеля) с определением величин констант уравнения Тафеля и оценкой возможных величин плотности тока обмена. Выполненные хроновольтамперометрические измерения в диапазоне потенциалов 0,5–3,0 В показали, что при изменении соотношения концентраций $C_{Pb^{2+}} : C_{Sn^{2+}}$ в растворе электролита происходят смещение пиков образования оксидных композиций на прямом ходе поляризационной характеристики и несовпадение пиков электровосстановления образовавшегося покрытия при обратной поляризации.

Показано, что электродные материалы на основе синтезированных композиций PbO_2/SnO_2 обладают высокой электрокаталитической активностью в процессах получения озона и других окислителей.

эффективные стимулы для интенсификации процесса перехода от потребления дефицитных ТЭР к комплексной утилизации энергетических отходов ЭИ и в целом – промышленных предприятий Украины.

Сидоров И.В. Утилизация тепловых выбросов в окружающую среду — фактор повышения экономической устойчивости территории и субъектов хозяйствования/ И.В. Сидоров // Экономическая безопасность государства и интеграционные формы ее обеспечения; под ред. Г.К. Вороновского, И.В. Недина. Киев: Знания Украины, 2007. С. 275-280.

С.Е. Орехова, С.Л. Радченко, Ю.С. Радченко

Белорусский государственный технологический университет – БГТУ

ГЛАЗУРНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ОТРАБОТАННЫХ ВАНАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

It is established, that the waste vanadium catalysts of sulfuric production can be used a glass-forming system $R_2O-RO-V_2O_5-Al_2O_3-SiO_2$ ($R_2O=Na_2O+K_2O$; $RO=FeO+ZnO+CuO+CaO$). Compositions of masses have been developed and synthesis of glaze frits in the borosilicate system. Decorative glaze coverings pale-yellow, brown and different tints of grey tones of bright and half-matt texture have been produced. Fundamental opportunity of using waste vanadium catalysts at synthesis of fitted colored glazes, intend for decoration of stove tile, majolica and products of studio pottery.

При получении серной кислоты на стадии окисления SO_2 в SO_3 применяют ванадиевые катализаторы (ВК) на носителе из кремнезема. В Республике Беларусь серную кислоту производят предприятия ОАО «Гродно Азот», ОАО «Гомельский химический завод» и др. Только на ОАО «Гродно Азот» для загрузки используют порядка 100 т ВК. При этом ежегодно 20% используемых катализаторов теряют свою активность и подлежат замене. Основные компоненты отработанных ванадиевых катализаторов (ОВК) имеют высокую стоимость: 200 \$ кг ванадия и 5 \$ кг ВК.

В настоящее время в Республике Беларусь переработку ОВК не производят. Деактивированные ВК вывозят на переработку в Россию за счет собственных средств предприятий. В соответствии с ГОСТ 12.1.005,