

И.А. Великанова, асп.; В.Б. Дроздович, доц.;
И.М. Жарский, проф., канд. хим. наук

Н.П. Иванова, доц., канд. хим. наук (БГТУ, г. Минск)

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИРИДИЕВО-ТИТАНОВЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ СТОЧНЫХ ВОД

Гальваническое производство является одним из наиболее опасных источников загрязнения окружающей среды, главным образом поверхностных и подземных водоемов, ввиду образования большого объема сточных вод, содержащих вредные примеси тяжелых металлов, неорганических кислот и щелочей, поверхностно-активных веществ и других высокотоксичных соединений, а также большого количества твердых отходов, особенно от реагентного способа обезвреживания сточных вод, содержащих тяжелые металлы в малорастворимой форме [1]. С целью комплексного обезвреживания, очистки как концентрированных, так и разбавленных стоков наиболее целесообразна их электрохимическая обработка с извлечением цветных металлов и деструкцией ПАВ.

Практически на всех промышленных предприятиях Республики Беларусь используются слабокислые аммиакатно-хлоридные электродиты цинкования с высоким содержанием хлорида аммония (до 220 г/л), сульфатно-хлоридные электролиты никелирования. Наличие хлорида аммония в сточных водах способствует интенсивному комплексобразованию большинства ионов цветных металлов и существенно затрудняет очистку, обезвреживание промышленных стоков.

Для решения указанных проблем наиболее перспективными являются электрохимические методы регенерации, утилизации, очистки. Важнейшим преимуществом электрохимических методов обработки металл-аммиакосодержащих гальваносточков является одновременное с извлечением металлов дегидрирование ионов аммония.

Одной из основных проблем широкого распространения электрохимических методов является отсутствие универсальных, экономически доступных электродных материалов. В качестве промышленноиспользуемых нерастворимых анодов наибольшее распространение нашли графитовые, оксидно-рутениевые, платино-титановые, диоксид-свинцовые, марганцевые аноды и др. Использование графитовых анодов сопряжено с их низкой коррозионной стойкостью (износ более 95 г/1000 Ач), вторичным загрязнением продуктами коррозии. Применение оксидно-рутениевых анодов возможно только в узкой

области рН хлоридных электролитов. Использование платино-титановых анодов ограничивается высокой стоимостью [2].

В настоящее время возрастающий интерес вызывает разработка и промышленное использование универсальных нанопленочных иридиево-титановых электродов (НПИТЭ) в процессах органического и неорганического электросинтеза, электрохимической очистки сточных вод переменного состава. Следует отметить, что оксиды иридия при анодных потенциалах обладают высокой коррозионной стойкостью, имеют значения проводимости, близкие к проводимости металлических проводников, а многие анодные процессы на иридии протекают со сравнительно небольшой поляризацией [3]. Важнейшим преимуществом НПИТЭ по сравнению с вышеуказанными является возможность их использования в хлоридных, сульфатных средах, в том числе в присутствии сильных окислителей, комплексообразователей и ПАВ. НПИТЭ могут быть получены путем термического разложения иридийсодержащих солей, источником которых в свою очередь могут служить продукты переработки радиоэлектронного лома [4].

В работе исследованы электрохимические и коррозионные свойства НПИТЭ в растворах ванн улавливания цинкования и никелирования, содержащих хлориды, ионы аммония, цинка и никеля соответственно.

Установлено, что при анодной поляризации в аммиакатно-хлоридных растворах, содержащих 2 г/л хлорида цинка, 4 г/л хлорида аммония, для НПИТЭ при потенциалах 0,5 – 0,9 В при циклировании наблюдаются токи, характерные для процесса дегидрирования аммония. Следует отметить, что процесс дегидрирования аммония существенно интенсифицируется при смещении потенциала в область более положительных значений, что наиболее вероятно связано со специфической адсорбцией хлорид-ионов, образованием хемосорбированного атомарного хлора. В области начала дегидрирования аммиака тафелевские коэффициенты достигают максимальных значений ($b=1,45 \div 1,6$ В). С участием хлорид-ионов в процессе дегидрирования аммиака значение коэффициента b снижается до величин $0,5 \div 0,6$ В. Подобные закономерности наблюдаются при анодной конверсии цианид-ионов в хлоридных средах. В никельсодержащих хлоридных средах анодные токи в области до выделения хлора существенно ниже.

При длительном циклировании в области потенциалов -0,8 + 1,4 В катодные и анодные токи существенно увеличиваются, что может быть обусловлено развитием поверхности НПИТЭ. В катодной области отсутствуют пики, характерные для десорбции водорода.

Следует отметить, что токи коррозии в области потенциалов положительнее 1,3 В, т.е. в области совместного дегидрирования аммиака и выделения хлора, в никельсодержащих хлоридных средах ($4 \cdot 10^{-3}$ мА/см²) существенно выше по сравнению с аммиакатно-хлоридными цинксодержащими растворами ($3 \cdot 10^{-5}$ мА/см²). При этом токи обмена, полученные экстраполяцией тафелевских участков катодной и анодной поляризационной кривой на равновесный потенциал, не совпадают и соответственно равны $2,5 \cdot 10^{-3}$ мА/см² и $6 \cdot 10^{-3}$ мА/см² для хлоридных никельсодержащих сред и $2 \cdot 10^{-5}$ мА/см² и $3 \cdot 10^{-5}$ мА/см² для аммиакатно-хлоридных цинксодержащих сред. Разные значения плотностей тока обмена по критерию Феттера свидетельствуют о стадийном механизме процесса [5].

Таким образом, предварительные исследования показали высокие электрокаталитические и коррозионные свойства НПИГЭ в аммиакатно-хлоридных электролитах в присутствии ионов цветных металлов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Виноградов С.С. Экологически безопасное гальваническое производство. – М.: Глобус, 1998. – 302 с.
2. Фишин М.Я., Смирнова М.Г. Техника электролиза. – Ростов: Изд-во Ростовского ун-та, 1983. – 116 с.
3. Городецкий В.В., Небурчилов В.А. Титановые аноды с активным покрытием на основе оксидов иридия // Электрохимия. – 2003. – № 10. – С. 1249–1256.
4. Великанова И.А., Дроздович В.Б., Жарский И.М., Иванова Н.И. Синтез и исследование электрохимических свойств иридиево-титановых электродов // Труды БГТУ. Химия и технология неорг. веществ, 2005. – С.32–33.
5. Попова С.С. Анодное растворение и пассивация металлов в кислых окислительных средах. – Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 1984. – 152с.