

М.В. МАРТИРОСЯН

ПОВЕДЕНИЕ ЛЕГИРОВАННЫХ СВИНЦОВЫХ АНОДОВ В СЕРНОКИСЛОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ

Методом потенциометрии исследовано электрохимическое поведение анодов, изготовленных из сплавов свинца с серебром и сурьмой, в сульфатнокислом электролите. Показано, что под действием легирующих добавок на аноде образуются различные поверхностные продукты, которые существенным образом влияют на кинетику и механизм электродных реакций.

Ключевые слова: анодный материал, легирование, поляризация, пассивация, фазовый слой.

Эффективный подбор анодного материала для электроизвлечения цинка, меди и других металлов из сернокислых растворов является важной и первостепенной задачей в гидроэлектрометаллургии. Материал анода оказывает существенное воздействие на характер электродных реакций, что, в свою очередь, определяет технико-экономические показатели процесса. Несмотря на многочисленные научные разработки, проблема повышения стойкости анодов против коррозии и снижения затрат энергии на электродные процессы остается все еще актуальной.

В настоящей работе изучено электрохимическое поведение свинцовых анодов, легированных различными металлами в сернокислом растворе в широком интервале поляризации. Для выявления влияния легирующих добавок на анодные свойства свинца, в частности, на последовательность электродных реакций и механизм образования фазовых слоев при изменении потенциала на электроде, применяли сплавы свинца с содержанием 1 % серебра и 6 % сурьмы. Сплавы изготовлены стандартным методом с использованием чистого свинца марки СО (99,992 %), серебра марки Ср 999,9 и сурьмы марки Су 0000 (99,999 %). В сравнительных испытаниях использовали также аноды из чистого свинца. Рабочие электроды в качестве анодов для потенциометрических измерений были изготовлены в виде призматических брусков сечением 3,6 x 3,6 мм и длиной 50 мм. Рабочая поверхность электродов составила 0,13 см². Боковые поверхности анодов были изолированы эпоксидной смолой. В качестве базового электролита служил водный раствор серной кислоты концентрации 125 г/л. В электродной ячейке емкостью 100 см³ был помещен катод из чистого алюминия, а в качестве анода выбран один из рабочих электродов. Расстояние между анодом и катодом поддерживалось в пределах 25...30 мм. Для измерения анодного потенциала испытуемых электродов был использован насыщенный Ag/AgCl сравнительный электрод, потенциал которого относительно нормального водородного электрода равен 201 ± 3 мВ.

Потенциокинетические измерения были проведены на потенциостате марки П-5827М, изменяя потенциал измеряемого электрода на 20 мВ через каждые 15 мин и

тем самым стабилизируя ток, что обеспечивает протекание электродных процессов в равновесных условиях. Фазовый анализ оксидных и сульфатных пленок проводился на дифрактометре Дрон - 2.0 с использованием медного ($\text{CuK}\alpha$) излучения.

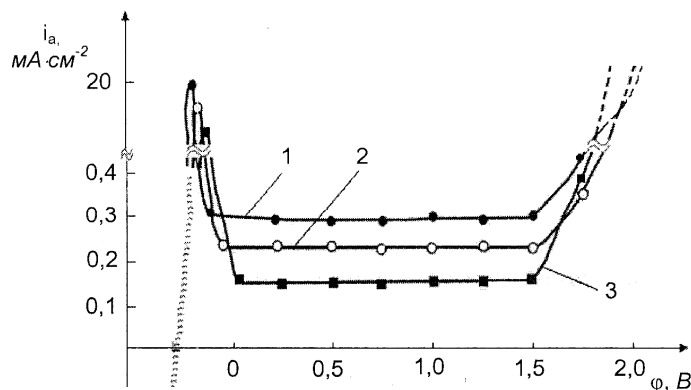


Рис.1. Потенциокинетические характеристики анодов из: 1-свинца, 2-сплава с 6% сурьмы, 3-сплава с 1% серебра в растворе H_2SO_4

На рис.1 приведены потенциокинетические кривые свинца и сплавов свинца с 6% сурьмы и свинца с 1% серебра. Полученные кривые характеризуют различную природу фазовых слоев и условия их образования. При потенциалах левее равновесного происходят восстановительные процессы металлического электрода, дальнейшее снижение потенциала сопровождается интенсивным выделением водорода. При сдвиге потенциала в анодную сторону свинец и сплавы на его основе ионизируются и растворяются (рис.1, кр. 1). В сплавах, легированных сурьмой и особенно серебром, заметно снижается скорость ионизации и растворения свинца, тем самым уменьшается количество поступающих катионов свинца в серноокислый раствор.

В области потенциалов от 0,25 В и выше на поверхности электродов вначале формируется фазовый слой сульфата свинца [1,2]. При дальнейшем смещении потенциала в анодную сторону электроды находятся в пассивном состоянии. Измерения в этой области регистрируют наличие остаточных токов, что свидетельствует о протекании процессов окисления, особенно на свинце и на сплаве с сурьмой. В результате при высокой анодной поляризации в фазовом слое появляется большое количество окисленных продуктов из соединения свинца и легирующего компонента [3]. Выход ионов легирующего компонента из кристаллической решетки сплава приводит к образованию новых пор или к увеличению размеров существующих. В этих условиях толщина фазового слоя растет.

При высоких анодных потенциалах, превышающих 1,65 В, в фазовом слое двухвалентные соединения свинца окисляются, и образуется двуокись свинца, на которой протекает электродный процесс выделения кислорода, в результате чего замедляются процессы ионизации свинца и роста фазового слоя, а также, вероятно, изменяются условия его формирования. Выделение кислорода обнаруживается в

начальный момент образования фазового слоя двуокиси свинца и соответствует потенциалу анода 1,65...1,72 В [4].

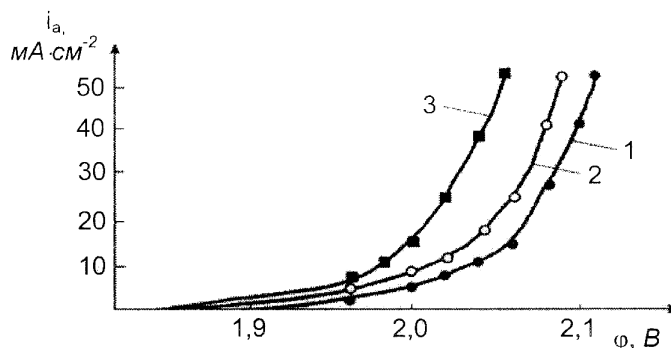


Рис.2. Потенциокинетические характеристики анодов из: 1-свинца, 2-сплава с 6% сурьмы, 3-сплава с 1% серебра в растворе H_2SO_4 при высоких поляризациях

На рис.2 приведены потенциокINETические кривые свинца и сплавов Pb-6% Sb и Pb-1% Ag при повышенной анодной поляризации. Из сравнения этих кривых следует, что легирующие элементы сильно действуют на величину перенапряжения выделения кислорода. Как и следовало ожидать, сурьма и, особенно, серебро сдвигают анодный потенциал в катодную сторону, т.е. в сторону более низких его значений. При плотности тока $50 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ анодный потенциал сплава Pb-1% Ag на 45...50 мВ ниже, чем у анода из чистого свинца. Значительно слабее действует сурьма. Сдвиг потенциала в сторону отрицательных его значений для сплава Pb-6% Sb составляет всего 18...20 мВ.

Сравнение анодного поведения сплавов на основе свинца по кривым потенциал-плотность тока (рис.1 и 2) дает важные данные о процессах в области потенциалов предпассивного состояния и величинах остаточных токов в области пассивного состояния сплавов, а также об интенсивности окислительно-восстановительных процессов вблизи потенциала $\text{Pb}^{2+} \leftrightarrow \text{Pb}^{4+}$ перехода. Кроме того, идентичность изменения хода потенциокINETических кривых как для анода из чистого свинца, так и для анодов и сплавов Pb-6% Sb и Pb-1% Ag свидетельствует о том, что основа анода не влияет на механизм образования пассивного и проводящего слоев.

Дополнительная информация о природе образования фазового слоя была получена по потенциокINETическим кривым для сплава свинца с 1% серебра. Анод из этого сплава поляризовался в течение 24 ч при постоянном потенциале 1,65 В (рис.3). Из приведенного графика видно, что в начальный период поляризации анодный ток резко увеличивается, что, вероятно, связано с образованием проводникового подслоя окиси свинца. Затем ток уменьшается с образованием и ростом слоя сульфата свинца, который постепенно становится более изолирующим.

После поляризации при плотности тока $50 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ результаты фазового рентгеновского анализа показали большое разнообразие фаз на рабочих поверхностях всех исследуемых анодов (табл.). На дифрактограммах выделяются характерные

дифракционные максимумы для фаз PbSO_4 , PbO_2 , $\text{PbO}_{1,15}$ и PbO соответственно. Полученные данные свидетельствуют, что после одного часа поляризации на анодных поверхностях преобладающими фазами являются PbSO_4 и PbO . На поверхности свинца с серебром обнаруживается немного α - модификации двуокиси свинца и $\text{PbO}_{1,15}$. После 6- часовой поляризации на всех трех анодах доминирующей фазой является α - PbO_2 . Наличие в небольшом количестве фаз PbO_2 , $\text{PbO}_{1,15}$, PbO и PbS объясняется частичным превращением PbO_2 при отключении поляризующего тока. Наличие линии чистого свинца на большинстве рентгенограммах, особенно на поверхности анода из свинца с сурьмой, свидетельствует о пористости фазовых слоев, а появление свободного серебра на поверхности анода из свинца с серебром указывает на протекание реакции образования разложения высших оксидов серебра (AgO и др.) [5].

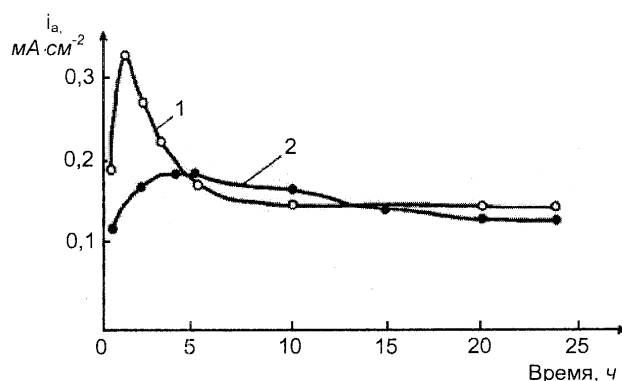


Рис.3. Потенциостатические кривые анода из свинца с 1% серебра, поляризованного при 1,65 В в различных температурах, °C: 1 – 25; 2 – 40

Таблица

Данные рентгенофазового анализа поверхностных слоев анодов, поляризованных при плотности тока $50 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$

Время поляризации	Материал анода	Идентификация фаз
1	Pb - чистый	Pb (много); Pb (мало)
	Pb – 1% Ag	PbSO_4 (много); $\text{PbO}_{1,15}$ Pb (много); α - PbO_2 ; Pb
	Pb – 6% Sb	PbSO_4 (много); PbO (много); PbS; Pb (много)
2	Pb - чистый	PbSO_4 ; PbO; α - PbO_2 (много)
	Pb – 1% Ag	PbSO_4 ; α - PbO_2 (много) $\text{PbO}_{1,15}$; Pb; Ag
	Pb – 6% Sb	PbSO_4 ; PbO; α - PbO_2 (много); PbS

Таким образом, потенциокинетические и потенциостатические исследования поведения анодов из чистого свинца, а также из сплавов на его основе показывают аналогичный ход изменения окислительно-восстановительных процессов на поверхностях электродов, полученных из вышеуказанных материалов. Легирующие элементы заметно изменяют механизм образования и развития фазовых слоев, что, в

свою очередь, сильно влияет на анодное поведение сплавов, в частности, на перенапряжения выделения кислорода. Так, в сплаве Pb-6% Sb сурьма легко окисляется в составе сплава, а продукты окисления оказывают деполяризующее действие на основной электродный процесс. Серебро в составе сплава со свинцом одновременно изменяет ряд свойств анода, что выражается в ослаблении процесса растворения основы электрода (низкий остаточный ток в пассивной области), а также в снижении перенапряжения выделения кислорода.

Образование на анодах различных поверхностных продуктов в самых разных количествах связано с существенным влиянием легирующего элемента на механизм образования фазовых слоев при анодной поляризации. Полученные характерные изменения потенциокINETических кривых изученных анодов на основе свинца могут быть учтены для прогнозирования эффективности многокомпонентного легирования свинца с целью создания анодных материалов с повышенными электрохимическими характеристиками.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Pavlov D., Iordanov N.** Electrochem. Soc.- 1970.-V.117.- P. 1103.
2. **Pavlov D.** Electrochem. Acta.- 1978.- V.23.- P.845.
3. **Ruetschi. P. J.** Electrochem. Soc.- 1975.- V.120.- P.331.
4. **Добощ Д.** Электрохимические константы: Справочник для электрохимиков /Под ред. **Я.М. Колотыркина.** - М.: Мир, 1980.- 365 с.
5. **Славинский М.П.** Физико-химические свойства элементов.- М.: Металлургиздат, 1952.- 763 с.

ГИУА. Материал поступил в редакцию 08.06.2002.

Մ.Վ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ ԼԵԳԻՐՎԱԾ ԿԱՊԱՐԵ ԱՆՈԴՆԵՐԻ ՎԱՐՔԱԳԻԾԸ ՍՈՒՖԱՏ-ԹՅՎԱՅԻՆ ԷԼԵԿՏՐՈԼԻՏՈՒՄ

Պոտենցիալական եղանակով ուսումնասիրված է կապար-արծաթ և կապար-անտիմոն համաձուլվածքներից պատրաստված անոդների վարքագիծը սուլֆատ-թթվային էլեկտրոլիտում: Ցույց է տրված, որ լեգիրող տարրերի ազդեցության տակ անոդի վրա առաջանում են տարբեր մակերևութային արգասիքներ, որոնք իրենց հերթին ազդում են էլեկտրոդային ռեակցիաների վրա:

M.V. MARTIROSYAN THE BEHAVIOUR OF ALLOYED LEAD ANODES IN THE SULPHURIC ACID ELECTROLITE

The behaviour of the lead-silver and lead-antimony anodes in sulphuric acid electrolyte has been investigated by potentiometric method. It has been shown that different products appear on the anode surfaces due to the affection of the alloying elements.